



日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年10月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-312885

[ST.10/C]:

[JP 2001-312885]

出 願 人

Applicant(s):

石塚硝子株式会社

2002年 1月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3116236

【書類名】 特許願

【整理番号】 AX0131707I

【提出日】 平成13年10月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区高辻町 1 1 番 1 5 号 石塚硝子株式会社内

【氏名】 小田 達明

【特許出願人】

【識別番号】 000198477

【氏名又は名称】 石塚硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095751

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅原 正倫

【電話番号】 052-212-1301

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 23939

【出願日】 平成13年 1月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003388

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715225

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性付与用材料、及び難燃性高分子材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）に難燃性を付与するために使用され、加熱により前記高分子材料を酸化分解させることが可能であって、前記難燃性付与対象物に対して燃焼阻害性を付与することが可能な燃焼阻害性酸化分解促進剤を含むことを特徴とする難燃性付与用材料。

【請求項 2】 高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）に難燃性を付与するために使用され、前記高分子材料の燃焼温度で、もしくは燃焼温度よりも低温で該高分子材料を酸化分解させることが可能であって、前記難燃性付与対象物に対して燃焼阻害性を付与することが可能な燃焼阻害性酸化分解促進剤を含むことを特徴とする難燃性付与用材料。

【請求項 3】 前記燃焼阻害性酸化分解促進剤は、前記高分子材料の燃焼温度、もしくは燃焼温度よりも低温で該高分子材料を酸化分解させて CO_2 や H_2O 等の不燃性材料に変性させるものである請求項 1 又は 2 に記載の難燃性付与用材料。

【請求項 4】 前記燃焼阻害性酸化分解促進剤は、酸化剤を含む請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項 5】 前記酸化剤は、硝酸及び硝酸化合物、過マンガン酸塩、クロム酸及びクロム酸化合物、過酸化物、ペルオクソ酸塩、硫酸塩類、酸素類、酸化物のうちから選択される 1 種もしくは 2 種以上のものである請求項 4 に記載の難燃性付与用材料。

【請求項 6】 前記燃焼阻害性酸化分解促進剤は、含窒素化合物と、水酸基あるいは結晶水を含む水系化合物とを含む請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項 7】 前記高分子材料の燃焼温度で、もしくは燃焼温度よりも低温で、前記含窒素化合物は窒素酸化物を発生し、前記水系化合物は水を発生すると

ともに、前記窒素酸化物と前記水とが反応して生じる硝酸の熱酸化作用により、前記高分子材料が CO_2 や H_2O 等の不燃性材料に変性し、前記難燃性付与対象物に難燃性が付与される請求項6記載の難燃性付与用材料。

【請求項8】 前記水系化合物として金属水酸化物を含む化合物を用い、前記含窒素化合物として分解温度が $50\sim 600^\circ\text{C}$ の硝酸化合物を用いる請求項6又は7に記載の難燃性付与用材料。

【請求項9】 前記含窒素化合物は、硝酸亜鉛六水和物、硝酸ニッケル六水和物、硝酸銅六水和物、硝酸鉄九水和物、硝酸アルミニウム九水和物、硝酸セリウム六水和物、硝酸アンモニウムセリウム等の金属硝酸塩、あるいは硝酸エステル、硝酸アンモニウム等の有機もしくは無機硝酸化合物である請求項6ないし8のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項10】 前記含窒素化合物は、乾燥したものをを用いる請求項6ないし9のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項11】 前記含窒素化合物及び／又は前記水系化合物には、表面処理が施されている請求項6ないし10のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項12】 前記表面処理は、Si系、Ti系、Al系、オレフィン系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかの処理剤にて行われている請求項11記載の難燃性付与用材料。

【請求項13】 前記難燃性付与対象物に対して前記燃焼阻害性酸化分解促進剤が150重量部以下の範囲で含有される請求項1ないし12のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項14】 前記含窒素化合物は平均粒径が $0.01\sim 100\mu\text{m}$ の粒状形態とされている請求項6ないし13のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項15】 前記水系化合物は平均粒径が $0.1\sim 100\mu\text{m}$ の粒状形態とされている請求項6ないし14のいずれかに記載の難燃性付与用材料。

【請求項16】 請求項1ないし15のいずれかに記載の難燃性付与用材料を、高分子材料からなる基質中に分散及び／又は基質の表面に定着させたことを特徴とする難燃性高分子材料。

【請求項17】 前記高分子材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、

エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレンプロピレンジエン共重合体等の飽和炭化水素基を主として含むものが用いられている請求項 1 6 記載の難燃性高分子材料。

【請求項 1 8】 高分子成分を主体として構成され、加熱により前記高分子成分を酸化分解させることが可能であって、該高分子成分に対して燃焼阻害性を付与することが可能な燃焼阻害性酸化分解促進成分を含むことを特徴とする難燃性高分子材料。

【請求項 1 9】 高分子成分を主体として構成され、該高分子成分の燃焼温度で、もしくは燃焼温度よりも低温で該高分子成分を酸化分解させることが可能であって、前記高分子成分に対して燃焼阻害性を付与することが可能な燃焼阻害性酸化分解促進成分を含むことを特徴とする難燃性高分子材料。

【請求項 2 0】 高分子成分を主体として構成される難燃性高分子材料であって、真空中で T D S 分析（昇温脱離分析）を行って得られるスペクトルにおいて、前記高分子成分の燃焼温度域で生成する燃焼由来ガス成分に基づくピークと、前記高分子成分の燃焼温度域よりも低温側の温度域で、少なくとも CO_x （ x は自然数）で表される基を含む燃焼阻害性ガス成分に基づくピークとが検出されることを特徴とする難燃性高分子材料。

【請求項 2 1】 高分子成分を主体として構成される難燃性高分子材料であって、それを真空中で T D S 分析（昇温脱離分析）して得られるスペクトルにおいて、

前記高分子成分の分解反応及び／又は脱離反応によって生成した燃焼性を有するガス成分に由来するピークプロファイルと、

前記燃焼性を有するガス成分の生成が開始される温度帯よりも低温側で生成され、かつ前記高分子成分の分解生成物として生成されるガス成分であって、不燃性を有するガス成分に由来するピークプロファイルと、

が確認されることを特徴とする難燃性高分子材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂等から構成される材料に対し高い難燃性を付与することが可能で、例えば廃棄処理等の目的で樹脂等を焼却させたときに燃焼残渣物を少なくすることが可能な難燃性付与用材料、及び難燃性高分子材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

樹脂材料は、化学的、物理的に優れた性能を有し、成形性及び加工性にも優れていることにより、広範囲な分野で使用され、需要が伸びているが、殆どの樹脂材料は燃えやすいのが大きな欠点であるため、その使用が制限されており、樹脂材料の難燃化が望まれている。

【 0 0 0 3 】

樹脂材料を難燃化するための難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤が主流であるが、ハロゲン系難燃剤から発生するダイオキシンやフランの問題から環境保護上好ましくなく、エコロジカルな難燃剤の開発、実用化が望まれている。ノンハロゲン系のリン系難燃剤もリンの水素化物であるホスフィンが発生し、好ましくない。

【 0 0 0 4 】

また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤があり、水酸化アルミニウムは低有害性、低発煙性、電気絶縁性も良好、しかも低コストであるため難燃剤の中では需要量も多い。しかし、問題点として機械的性質、耐水性の低下、多量（150部以上）配合するためのコンパウンドの粘度上昇、あるいは成形加工温度が高い樹脂の加工時に脱水発泡し易く、また、添加量が多い故に樹脂を再資源化し難くなる等の問題が生じる場合がある。さらには、このような無機系の難燃剤を複合化した樹脂を、廃棄処理等の目的により焼却炉で焼却した場合には、無機系難燃剤に由来する石（燃焼残渣）が多量に溜まる等の問題が生じる場合がある。

【 0 0 0 5 】

なお、これらの無機系難燃剤は単独では難燃効果が小さいため、他の難燃剤との併用が必要でもある。この他、ガラス系難燃剤として低融点ガラスを用いたものがあるが、製造工程が複雑で、樹脂への添加量も多く必要であり、製造コスト

も高くなる場合がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記した従来の問題点を解決して、低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、樹脂等に添加した場合に樹脂の諸物性の低下を伴わない、さらに廃棄処理等により焼却させた場合に焼却残渣の少ない難燃性付与用材料と、それを含む難燃性高分子材料とを安価に提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記課題を解決するために、本発明の難燃性付与用材料は、

高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）に難燃性を付与するために使用され、加熱により前記高分子材料を酸化分解させることが可能であって、前記難燃性付与対象物に対して燃焼阻害性を付与することが可能な燃焼阻害性酸化分解促進剤を含むことを特徴とする。なお、該難燃性付与用材料は、例えば難燃性付与対象物中に分散させるか又は表面に定着させることで使用することができる。

【0008】

このような燃焼阻害性酸化分解促進剤を含む難燃性付与用材料は、難燃性付与対象材料に対して例えば混入ないし定着等により複合（添加）することができる。この場合、例えば難燃性付与対象材料に熱（例えば約200～500℃程度、もしくはそれ以上）が付与された場合に、その熱により燃焼阻害性酸化分解促進剤が難燃性付与対象物を酸化分解（熱酸化分解）させることが可能となり、該難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。すなわち、難燃性付与対象材料が火炎を伴って燃焼する前に、火炎の伴わない酸化により分解するため難燃性が付与されるのであって、特には昇温時において、火炎を伴う燃焼の前に、燃焼阻害性酸化分解が生じるものとされている。さらに詳しくは、燃焼阻害性酸化分解促進剤は、前記難燃性付与対象物が燃焼する時、若しくは燃焼する直前に、該難燃性付与対象物を酸化分解させて CO_2 や H_2O 等の不燃性材料に変性させるのである。なお、本発明における燃焼とは、例えば大気中にお

ける炎を伴うものを言うものとすることができる。このような本発明の難燃性付与用材料は、少量添加にて難燃性付与対象物に高い難燃性を付与することが可能であるために、難燃性付与対象物の諸物性の低下を引き起こさず、製造コストも低減可能となり得る。さらに、本発明の難燃性付与用材料を含む難燃性付与対象材料を例えば廃棄処理等の目的により焼却炉等にて焼却した場合、酸化分解反応により火炎を伴わない燃焼が起こり焼却が効率良く進むとともに、少量添加故に炉内の焼却残渣を低減することが可能となり、熱リサイクルに適した材料となり得る。なお、本発明の難燃性付与用材料は、具体的には、例えばUL94燃焼性試験（本明細書では、第5版：1996年10月26日によるものを採用する）にてテストしたときに、V-0～V-2の範囲を充足する難燃性能を付与することが可能となる。

【0009】

上記燃焼阻害性酸化分解促進剤は、酸化剤を含むものとすることができる。すなわち、該酸化剤により前記難燃性付与対象材料が酸化分解されるために難燃性が付与されることとなる。このような酸化剤としては、例えば、硝酸及び硝酸化合物、過マンガン酸塩、クロム酸及びクロム酸化合物、過酸化物、ペルオクソ酸塩、硫酸塩類、酸素類、酸化物のうちから選択される1種もしくは2種以上のものとすることができる。具体的には、 HNO_3 、 HNO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 KMnO_4 、 MnO_2 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 、 CrO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 O_2 、 PbO 、 HgO 、 AgO 、 Ag_2O 等を例示することができる。

【0010】

次に、上記燃焼阻害性酸化分解促進剤は、含窒素化合物と、水酸基あるいは結晶水を含む水系化合物とを含むものとすることができる。この場合、前記難燃性付与対象物が燃焼するとき、若しくは燃焼するよりも前に、前記含窒素化合物は窒素酸化物を発生し、前記水系化合物は水を発生するとともに、前記窒素酸化物と前記水とが反応して生じる硝酸の熱酸化作用により、前記難燃性付与対象物が CO_2 や H_2O 等の不燃性材料に変性し、該難燃性付与対象物に難燃性が付与さ

れるのである。なお、本明細書中でいう「変性」とは、共有結合の切断をとまなう化学反応による変化も包含するものである。

【 0 0 1 1 】

具体的に、前記水系化合物として金属水酸化物を用いる場合、前記含窒素化合物として分解温度が50～600℃の硝酸化合物を用いるのが良い。金属水酸化物の分解温度は、多くの場合約400℃以下であって、約400℃の熱を加えると脱水が起こるため、含窒素化合物として分解温度が50～400℃の硝酸化合物を用いれば、それぞれ生成する窒素化合物と水との反応が効果的に進行するようになる。なお、金属水酸化物として水酸化アルミニウム（分解温度約300℃）を用いた場合、含窒素化合物の分解温度は50～350℃、好ましくは100～300℃のものをを用いるのが良い。一方、水系化合物として水酸化マグネシウム（分解温度約350℃）を用いる場合、同様の理由により前記含窒素化合物として分解温度が50～400℃の硝酸化合物を用いるのが良く、好ましくは200～400℃のものをを用いるのが良い。

【 0 0 1 2 】

上記含窒素化合物としては、例えば硝酸亜鉛六水和物、硝酸ニッケル六水和物、硝酸銅六水和物、硝酸鉄九水和物、硝酸アルミニウム九水和物、硝酸セリウム六水和物、硝酸アンモニウムセリウム等の金属硝酸塩、あるいは硝酸エステル、硝酸アンモニウム等の有機もしくは無機硝酸化合物を用いることができる。これら金属硝酸塩、有機・無機硝酸化合物に熱が付与された場合には、窒素酸化物（ NO_x ）が生成される。なお、有機もしくは無機硝酸化合物としては、例えば、硝酸アセチル（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_4$ ）、硝酸アニリン（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ ）、硝酸メチル（ CH_3ONO_2 ）や硝酸エチル（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ ）や硝酸ブチル（ $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2$ ）や硝酸イソアミル（ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ）や硝酸イソブチル（ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$ ）や硝酸イソプロピル（ $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2$ ）等の硝酸エステル（ RONO_2 ）、硝酸アンモニウム（ NH_4NO_3 ）、硝酸グアニジン（ $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$ ）、硝酸酢酸セルロース（ニトロアセチルセルロース）、硝酸セルロース（ニトロセルロース）、硝酸尿素（ $\text{HNO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ）、硝酸ヒドラジニウム（ $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ）、硝酸ヒドロキシルアンモニウム（ $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$ ）、硝酸ベンゼンジアゾニウム（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$ ）等を例示することができる。さらに、亜硝酸化合

物を用いることも可能で、例えば、亜硝酸アンモニウム (NH_4NO_2)、亜硝酸メチル (CH_3ONO) や亜硝酸エチル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$) や亜硝酸プロピル ($\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}$) や亜硝酸イソプロピル ($(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}$) や亜硝酸ブチル ($\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}$) や亜硝酸イソブチル ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$) や亜硝酸イソアミル(亜硝酸アミル) ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$) 等の亜硝酸エステル (RONO) 等を例示することができる。なお、これら金属硝酸塩、有機・無機硝酸化合物に代表される含窒素化合物は、乾燥したものを用いるのが好ましい。乾燥未処理のものは分解温度が低下するため、低温分解成分を含むため、成形性、物性が悪化する場合がある。

【 0 0 1 3 】

また、上記水系化合物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化セリウム、水酸化鉄、水酸化銅、水酸化チタン、水酸化バリウム、水酸化ベリリウム、水酸化マンガン、水酸化ストロンチウム、水酸化ジルコニウム、水酸化ガリウム等の金属水酸化物、またはその金属水酸化物を含むペーマイト等の鉱物、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、アルミン酸カルシウム等を用いることも可能である。なお、水系化合物は、平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒状形態とすることができる。一方、含窒素化合物は、その平均粒径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒状形態とすることができるが、液体状若しくは溶液状のものを用いることも可能である。

【 0 0 1 4 】

次に、上記燃焼阻害性酸化分解促進剤は、難燃性付与対象物 100 重量部に対して 150 重量部以下の範囲で含有されているものとすることができる。すなわち、従来、水酸化アルミニウム等の無機系難燃剤を難燃性付与対象物に添加する場合、その配合量は難燃性付与対象物に対して 150 ～ 200 重量部程度必要であったが、含窒素化合物と水系化合物とを含む本発明の難燃性付与用材料はその難燃性付与効力が高いために、難燃性付与対象物 100 重量部に対する燃焼阻害性酸化分解促進剤の添加量を 150 重量部以下あるいは 100 重量部以下、場合によっては 50 重量部以下でも十分な難燃性付与効果を付与することが可能である。数値範囲で言えば、燃焼阻害性酸化分解促進剤の添加量は、例えば 5 ～ 150 重量部、中でも 10 ～ 100 重量部、さらには 20 ～ 80 重量部とすることが

でき、特に好適な範囲として30～70重量部を添加することができる。添加量が多くなればなるほど、難燃性付与対象物の物性変化を招き易いし、コストも嵩む。逆に少なすぎると、十分な難燃性を付与するに至らない場合があるので、上記数値範囲に種々調整するのが望ましい。このように、従来の難燃剤と比べて低添加で効果が得られるので、結果的に安価に当該難燃性付与用材料を提供することが可能となる。また、難燃性付与用材料を含む難燃性付与対象物を例えば廃棄処理等の目的で焼却する時、石等の燃焼残渣（焼却残渣）の蓄積を低減させることが可能となり得る。なお、上記燃焼阻害性酸化分解促進剤は、具体的には例えばポリエチレン、又はポリプロピレンを主体として含むポリオレフィン系樹脂等の難燃性付与対象物に対しては100重量部以下（好ましくは60重量部以下）の範囲で、さらに、難燃性を付与し難いとされるEPDM等のゴムに対しては200重量部以下（好ましくは100重量部以下）の範囲で含有されているものとすることができる。

【0015】

なお、本発明の難燃性付与用材料は、難燃性付与対象物に対して、含窒素化合物0.1～50重量部、水系化合物10～100重量部を含むものとすることができる。含窒素系化合物が0.1重量部未満の場合、難燃性付与能が低下する場合があります、50重量部を超えるとコストアップにつながる場合がある。なお、含窒素化合物の含有量は、好ましくは1～20重量部程度するのがよい。一方、水系化合物が10重量部未満の場合、難燃性付与能が低下する場合があります、100重量部を超えると難燃性付与対象物の性質が変化してしまう場合があります、特に強度が低下したり、さらには樹脂等の場合、成形性が低下してしまう場合があります、廃棄焼却の際、焼却炉の中に多量の燃焼残渣が蓄積される。なお、水系化合物の含有量は、好ましくは30～70重量部程度とするのがよい。

【0016】

次に、前記含窒素化合物及び／又は前記水系化合物には表面処理を施すことができる。該表面処理を施すことにより、ハンドリングが向上するとともに、含窒素化合物及び／又は水系化合物を安定化させることが可能となる。すなわち、表面処理により、例えば含窒素化合物においては水又はアルカリと、水系化合物に

においては水又は酸と容易に反応することを防止ないし抑制することができる。また、例えば炭素成分を含有した表面処理剤を使用して表面処理を施すことにより、当該含窒素化合物及び／又は水系化合物の難燃性付与対象物へのなじみ性（親和性）が向上し、難燃性付与用材料を難燃性付与対象材料に対して均一に分散ないし定着させることが可能となる。したがって、難燃性付与用材料の添加により、難燃性付与対象材料の性質を変化させることも少なく、劣化や強度低下等も生じ難く、成形性の低下も防止ないし抑制することが可能となる。

【 0 0 1 7 】

上記表面処理は、S i 系、T i 系、A l 系、オレフィン系（特にはポリオレフィン系）、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかの処理剤を含むものとすることができる。具体的には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、シリカエーロゲル等を用いたもの、脂肪酸系としてステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸等を用いたもの、さらには脂肪酸塩として上記各脂肪酸のC a 塩、Z n 塩等を用いたもの、非イオン系界面活性剤としてポリエチレングリコール誘導体を用いたもの、ポリエチレン系又はポリプロピレン系ワックス類を用いたもの、カルボン酸系カップリング剤、リン酸系カップリング剤を用いたもの等を例示することができる。

【 0 0 1 8 】

さらに、上記表面処理として具体的には、加熱によりガラス質セラミックスを生ずるガラス前駆体組成物の前記含窒素化合物及び／又は水系化合物へのコーティング処理とすることができる。上記ガラス前駆体組成物は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、加熱により生ずるガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものとすることができる。珪素成分及び／又は金属成分は、加熱により酸化されてガラス質セラミックスを生じやすく、また、生成された珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするガラス質セラミックスは耐熱性が高いため、本発明の表面処理に係るガラス前駆体組成物として珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものが特に適している。なお、金属成分としては、例えばT i、C u、A l、Z n、N i及びZ r、あるい

はその他の遷移金属元素の1種又は2種以上を採用することができる。また、上記のようなガラス質セラミックスは、初めから化合物の一部をなすものとして存在していてもよいし、化合物の一部又は全部が加熱されたときにガラス質セラミックスに転化する形態でもよい。

【0019】

一方、上記表面処理は、脂肪酸系の処理剤としてステアリン酸の前記含窒素化合物及び／又は水系化合物へのコーティング処理により施されるものとしてすることができる。この場合、表面処理された含窒素化合物及び／又は水系化合物は、上述の通り、ハンドリングが向上するとともに、該含窒素化合物及び／又は水系化合物を安定化することができ、該含窒素化合物及び／又は前記水系化合物が容易に反応することを防止ないし抑制することができる。また、樹脂等の難燃性付与対象材料とのなじみ性（親和性）が特に向上するため、難燃性付与対象材料に対して均一に分散ないし定着されるようになる。ステアリン酸処理は、例えば非金属性硝酸化合物及び／又は非金属性亜硝酸化合物100重量部に対して、ステアリン酸0.01～1重量部を攪拌下混合し、70～80℃の範囲で加熱することにより行うことができる。

【0020】

本発明においては、基質となる高分子材料又は高分子成分は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレンポリプロピレンジエン共重合体（EPDM）等の飽和炭化水素基を主として含むものを用いるのがよい。すなわち、芳香環のような不飽和炭化水素基を主として含む高分子材料に対して本発明の難燃性付与用材料を添加した場合、難燃性は付与されるものの、不飽和炭化水素基を有しているため酸化分解反応が進行し難く、飽和炭化水素基を主として含む高分子材料に比して、その難燃性効果が低下する場合がある。

【0021】

なお、本発明の難燃性高分子材料は、上記難燃性付与用材料を高分子材料からなる基質中に分散及び／又は基質表面に定着したことを特徴とする。この難燃性高分子材料は、上述したように高い難燃性を示すとともに、上記難燃性付与用材

料を用いているため、その高分子材料本来の性質を損なうこともなく、また、良好な成形性を保ったものとなり得る。一方、難燃性付与用材料が高分子基質中に分散された粒状成形物として構成され、個々の粒状成形物よりも大体積の二次形状に再成形するために使用される難燃性高分子材料成形体製造用マスターバッチを提供することもできる。なお、本発明の難燃性高分子材料は、高分子成分を主体として構成され、加熱により高分子成分を酸化分解させることが可能であって、該高分子成分に対して燃焼阻害性を付与することが可能な燃焼阻害性酸化分解促進成分を含むことを特徴とする。特に、該燃焼阻害性酸化分解促進成分は、上記高分子成分の燃焼温度で、もしくは燃焼温度よりも低温で該高分子成分を酸化分解させることが可能とされている。

【 0 0 2 2 】

さらに、本発明の難燃性高分子材料は、高分子成分を主体として構成される難燃性高分子材料であって、真空中でTDS分析（昇温脱離分析）を行って得られるスペクトルにおいて、高分子成分の燃焼温度域で生成する燃焼由来ガス成分に基づくピークと、高分子成分の燃焼温度域よりも低温側の温度域で、少なくとも CO_x （ x は自然数）で表される基を含む燃焼阻害性ガス成分に基づくピークとが検出されることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

従来の難燃性高分子材料には、水酸化アルミニウムのように加熱すると分解して水を生じるような水和金属化合物を高分子成分に添加したものがある。これらを加熱すると、燃焼温度域よりも低温側で H_2O が生じる。本発明の難燃性高分子材料を加熱すると、まず低温側で少なくとも CO_x 、例えば CO や CO_2 といった燃焼阻害性を有するガスが発生する。燃焼阻害性ガスの成分には、その他にも H_2O や NO_x （ x は自然数、例えば NO 、 NO_2 等）が含まれる。 CO_x は不燃性を有するのが普通だから、難燃雰囲気形成に寄与するし、高分子材料の燃焼（激しい酸化反応）を阻害する。このように、TDS分析からも本発明の難燃性高分子材料における難燃効果が認められる。燃焼由来ガス成分としては、少なくとも C_nH_m （ n 、 m は自然数、例えば CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等）で表される基を含むものを例示できる。なお、上記TDS分析で検出される CO_x

は、測定装置を大気から真空雰囲気にした場合の残存CO_xを意味するものでない。

【 0 0 2 4 】

また、高分子成分の燃焼温度域よりも低温側とは、例えば50～400℃低温側を例示できる。ただし、温度域の差はTDS分析における昇温速度にも関係するものであり、高分子材料のTDS分析における標準的な昇温速度、例えば50℃/minで上記した値の範囲内に収まるものである。さらに、高分子成分の燃焼開始温度は、空气中でそれを加熱した際に、 hidrocarbonやCO₂が活発に発生し始める温度とすることができる。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の難燃性高分子材料は、高分子成分を主体として構成される難燃性高分子材料であって、それを真空中でTDS分析（昇温脱離分析）して得られるTDSスペクトルにおいて、

高分子成分の分解反応及び／又は脱離反応によって生成した燃焼性を有するガス成分に由来するピークプロファイルと、

燃焼性を有するガス成分の生成が開始される温度帯よりも低温側で生成され、かつ高分子成分の分解生成物として生成されるガス成分であって、不燃性を有するガス成分に由来するピークプロファイルと、

が確認されることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

真空中でTDS分析を行なった際に、測定対象が燃焼温度に到達しても、酸素がほとんど存在しないので発火して燃焼するようなことはない。燃焼できないとなれば、共有結合が切断されて次々と脱離する。これは、難燃性の付与されていない高分子でも同じである。上記本発明の難燃性高分子材料においては、そのような分解・脱離が起こる温度帯よりも低温側で不燃性のガスが生成されるのである。これによって、高分子材料は難燃雰囲気に曝されることになり、空气中において難燃効果が発揮されるものである。また、同じく低温側において、高分子材料の一部が分解され、上記不燃性ガス成分として放出される。従って、この過程が燃焼（激しい酸化反応）と競合することとなり、燃焼が阻害されるのである。

結果として、良好な難燃効果が得られる。

【 0 0 2 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、図面に示す実施例を参照して説明する。

図 1 は、本発明の難燃性付与用材料を複合した難燃性高分子材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図である。難燃性付与用材料として、硝酸化合物粉末（特には、後述の表 1 に示した化合物（含窒素化合物）） 1 0 と、水酸化アルミニウム粉末（水系化合物（金属水酸化物）） 3 9 とを、基質となるべき高分子材料（難燃性付与対象物：本実施例では、熱可塑性樹脂を使用している） 4 1 中に配合・混練し、コンパウンド 5 3 1 が得られる。なお、難燃性付与用材料は、予め硝酸化合物粉末 1 0 と、水酸化アルミニウム粉末 3 9 とを所定の配合比で混ぜ合わせたものを用いることもできる。

【 0 0 2 8 】

コンパウンド 5 3 1 は、例えばペレット等の粒状に成形することによりマスターバッチ粒子 3 2 とすることができる。マスターバッチ粒子 3 2 は、例えば球換算した直径による寸法にて 0. 1 ～ 1 0 m m 程度（例えば 1 ～ 4 m m 程度）の大きさを有するものである。マスターバッチ粒子 3 2 の形状は、特に限定されるものではないが、例えば図 1 （b）に示すように、軟化させたコンパウンドをストランド状に押し出して、これを所定長に切断することにより、柱状（例えば円柱状）形態の粒子を得ることができる。なお、図 1 （c）及び（d）は、マスターバッチ粒子 3 2 の別の形状例を示しており、前者は球状のもの（例えば型成形等により製造できる）、後者はフレーク状のもの（例えばシート状物の破碎・整粒により製造できる）を示すが、これに限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

なお、硝酸化合物粉末（硝酸化合物粒子） 1 0 及び／又は水酸化アルミニウム粉末（水酸化アルミニウム粒子） 3 9 には、表面処理を施すことができる。例えば、表面処理剤として、少なくとも炭素成分を含有し、高分子材料 4 1 と硝酸化合物粉末（硝酸化合物粒子） 1 0 との親和性を向上させることが可能なものを用

いることができる。具体的には、S i 系、T i 系、A l 系、オレフィン（ポリオレフィン）系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかを用いることが可能である。

【 0 0 3 0 】

以下、図 1 に示したマスターバッチを用いた成形体（二次成形体）の製造方法を、図 2 に示すような射出成形を採用する場合を例にとって説明する。なお、成形方法は、その目的に応じて種々の公知のものを採用可能なことは言うまでもなく、例えば、圧縮成形、トランスファ成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形等の方法により成形体を得ることが可能である。

図 2 において、射出成形装置 5 0 1 は、成形部 5 0 2、その成形部 5 0 2 に溶融樹脂を供給するスクリュ式射出装置等の射出装置 5 0 3 等により構成される。成形部 5 0 2 は、金型 5 0 5、その金型 5 0 5 を型締め及び型開きするための、カムもしくはクランク機構等の機械式駆動機構や油圧シリンダ等の流体圧機構等で構成される駆動機構 5 0 6 を備えるとともに、溶融樹脂を金型 5 0 5 に供給するランナ 5 2 1 には、スプル 5 0 3 a を介して射出装置 5 0 3 の射出ノズル 5 0 3 b が接続されている。

【 0 0 3 1 】

射出装置 5 0 3 は、バンドヒータ 5 0 8 等の熱源で加熱される加熱シリンダ 5 0 7 内に、シャフト 5 1 2 を介して油圧モータ 5 1 3 により駆動される供給用のスクリュ 5 0 9 が収容され、これにマスターバッチ P を供給するホッパ 5 1 0 が備えられたものである。スクリュ 5 0 9 を回転させることによりホッパ 5 1 0 からマスターバッチ P が供給され、加熱シリンダ 5 0 7 内で加熱により高分子材料基質が溶融されて溶融コンパウンドとなり、溜まり部 5 0 7 a 内に溜められる。その後、スクリュ 5 0 9 を油圧シリンダ 5 1 1 により所定距離前進させると、ノズル 5 0 3 b からランナ 5 2 1 を通って金型 5 0 5 内に所定量の溶融コンパウンドが射出される。

【 0 0 3 2 】

図 3 に示すように、金型 5 0 5 のキャビティ 5 0 5 a 内に射出された溶融コンパウンド C は、高分子材料基質が凝固することにより本発明の難燃性付与用材料

が複合された高分子複合材料となり、これを型開きすることにより、キャビティ形状に対応した高分子複合材料成形体としての二次成形体 3 6 が得られる。

【 0 0 3 3 】

なお、図 4 (a) に示すように、マスターバッチ粒子 3 2 を単独で使用して成形体を得るようにしてもよいが、同図 (b) に示すように、マスターバッチ粒子の高分子基質と同材質あるいは異材質の高分子材料からなる希釈高分子材料粒子 4 0 を適量配合することにより、複合粒子の含有率が、マスターバッチ粒子 3 2 中の含有率よりも小さい二次成形体を製造することもできる。この場合、二次成形体中の複合粒子の含有率は、マスターバッチ粒子 3 2 中の複合粒子の含有率と、そのマスターバッチ粒子 3 2 に対する希釈高分子材料粒子 4 0 の配合比率によって定まる。

【 0 0 3 4 】

なお、このような希釈用のマスターバッチ粒子中の複合粒子の含有率は、例えば重量比率にて 2 0 ～ 6 7 重量% と高いが、複合粒子をこのような高い含有率にて基質中に均一分散させるために、分散剤を配合することが望ましい。分散剤としては、例えば金属セッケンを好適に使用することができる。金属セッケン分は、例えば有機酸成分が、ナフテン酸（ナフテート）、ラウリン酸（ラウレート）、ステアリン酸（ステアレート）、オレイン酸（オレエート）、2-エチルヘキサニック酸（オクテート）、あまに油あるいは大豆油脂肪酸（リノレート）、トール油（トーレート）、ロジン等（レジネート）からなるものを例示できる。また、金属の種類は下記のようなものを例示できる。

- ・ナフテネート系（A l、C a、C o、C u、F e、P b、M n、Z n 等）
- ・レジネート系（A l、C a、C o、C u、F e、P b、M n、Z n 等）
- ・リノレート系（C o、F e、P b、M n 等）
- ・ステアレート系（C a、Z n 等）
- ・オクテート系（C a、C o、F e、P b、M n、Z n 等）
- ・トーレート系（C a、C o、F e、P b、M n、Z n 等）

これらのうち、ステアリン酸 C u やステアリン酸 Z n を、分散効果に特に優れる金属セッケンの具体例として挙げることができる（ステアリン酸処理）。なお、

金属セッケンの複合材料中への配合量は、多すぎると材料強度や均質性に問題が生じ、少なすぎると分散効果が不十分となるので、これらの不具合が生じないように、例えば0.01～3重量%（例えば0.3重量%）の範囲内にて選定するのがよい。

【0035】

なお、上記の例以外にも、例えば硝酸化合物粉末10と高分子材料41とを配合したマスターバッチA（図示略）と、水酸化アルミニウム粉末39と高分子材料41とを配合したマスターバッチB（図示略）とを予め用意し、各マスターバッチA、Bを混ぜ合わせて成形体を得ることも可能である。さらに、マスターバッチAと水酸化アルミニウム粉末39を配合して成形体を得たり、マスターバッチBと硝酸化合物粉末10を配合して成形体を得たりすることも可能である。

【0036】

なお、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂（ウレタンゴムを含む）あるいはシリコン樹脂など、未硬化樹脂成分が含有される主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とからなる2液混合型の注型樹脂材料、接着剤あるいは塗料を、本発明の難燃性付与用材料が複合された難燃性高分子材料として構成することも可能である。

【0037】

次に、難燃性付与用材料は高分子基質の表面に定着することも可能である。図5は、そのいくつかの例を示している。図5（a）は、高分子基質50の表面に形成された接着樹脂層560を介して硝酸化合物粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを接着形態により定着する例を示す。なお、高分子基質50中に、さらに硝酸化合物粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを分散させておいてもよい（以下も同様）。また、図5（b）に示すように、定着された硝酸化合物粒子10と水酸化アルミニウム粒子39との表面側を、さらに樹脂等によるオーバーコート561で覆うようにしてもよい。

【0038】

図5（c）では、例えば成形金型505のキャビティの内面に硝酸化合物粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを塗布しておき、次いでキャビティ内を溶

融樹脂 570 で満たして凝固させることにより、塗布された硝酸化合物粒子 10 と水酸化アルミニウム粒子 39 とを成形体 536 を形成する基質 50 の表面に一体化させる例である。図 5 (d) は、硝酸化合物粒子 10 と水酸化アルミニウム粒子 39 との表面を定着樹脂層 562 で予め覆っておき、加熱により定着樹脂層 562 を軟化させつつ基質 50 の表面に付着させて後、樹脂を硬化させることにより、硝酸化合物粒子 10 と水酸化アルミニウム粒子 39 とを定着する例である。この場合、基質 50 は、不要な変形が生じない程度の温度にて予熱しておくこと、定着樹脂層 562 の軟化・付着を容易に行うことができる。図 5 (e) は、硝酸化合物粒子 10 と水酸化アルミニウム粒子 39 とを基質 50 表面に投射したり、圧入することにより、基質 50 の表層部に硝酸化合物粒子 10 と水酸化アルミニウム粒子 39 とを埋め込む方法である。この場合、基質 50 の少なくとも表層部を加熱等により軟化させておくこと埋込を容易に行うことができる。

【0039】

【実施例】

本発明の難燃性付与用材料について以下の実験を行った。

含窒素化合物として表 1 に示す各硝酸化合物と、水系化合物として表 1 に示す各水酸基保有化合物と、難燃性付与対象材料としての樹脂（ポリプロピレン（PP：グラントポリマー社製 J708）、ポリエチレン（PE：日本ポリケム社製 LJ800）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA：東ソー社製 U-537））とをそれぞれ混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た（実施例 1～10）。得られた成形体について、酸素指数法による燃焼試験（JISK7201）、及び UL94 燃焼性試験（第 5 版：1996 年 10 月 26 日によるもの）を行った。結果を表 1 に示す。なお、各化合物の熱分析により分解点（分解温度）を調べた結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0040】

【表 1】

	硝酸化合物[重量部]	水酸基保有化合物 [重量部]	樹脂 [重量部]	01	UL94
実施例1	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [7.5]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [50]	PP[100]	30.7	V-2
実施例2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [10]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [50]	PE[100]	27.8	V-2
実施例3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [10]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [50]	EVA[100]	28.9	V-2
実施例4	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [7.5]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [50]	PP[100]	30.7	V-2
実施例5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [7.5]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [50]	PP[100]	27.2	V-2
実施例6	NH_4NO_3 [5]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [50]	PP[100]	29.8	V-2
実施例7	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ [7.5]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [50]	PP[100]	28.9	V-2
実施例8	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [30]	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ [70]	PP[100]	21.1	—
実施例9	LiNO_3 [10]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [50]	PP[100]	20.5	—
実施例10	KNO_3 [10]	$\text{Al}(\text{OH})_3$ [50]	PP[100]	20.5	—

【 0 0 4 1 】

【表 2】

	融点 (°C)	脱水点(結晶水) (°C)	分解点 (°C)		UL94
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39	101	204	338	V-2
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	177	248	306	V-2
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	119	148	236	249	V-2
LiNO_3	255	—	676	690	—
KNO_3	334	—	(500°Cまで無し)		—
KNO_2	429	—	(500°Cまで無し)		—
NaNO_3	306	—	(500°Cまで無し)		—
NaNO_2	281	—	(500°Cまで無し)		—
NH_4NO_3	169	—	286	—	V-2

【 0 0 4 2 】

【表 3】

	分解開始温度 (°C)	分解温度 (°C)
未処理硝酸Zn	70°C以下	101, 204, 338
乾燥硝酸Zn	204	230, 279
未処理硝酸Cu	70°C以下	31, 148, 236, 249
乾燥硝酸Cu	226	246
未処理硝酸Ni	70°C以下	63, 177, 248, 306
乾燥硝酸Ni	194	226, 286

【0043】

乾燥した各硝酸化合物の分解温度は、硝酸亜鉛が204℃、硝酸ニッケルが248℃、硝酸銅が236℃、硝酸アンモニウムが286℃、硝酸リチウム、硝酸カリウムが500℃以上であり、水酸化アルミニウムの分解温度は約300℃、水酸化マグネシウムの分解温度は約350℃である。すなわち、実施例1～7については、酸素指数OI及びUL94の試験において良好な結果を示し、十分な難燃性が付与されていることが分かる。そして実施例1～7の各成形体は、樹脂100重量部に対して、硝酸化合物が5～30重量部、水酸基保有化合物が50～70重量部が含まれ、難燃性付与用材料として55～100重量部の低添加で十分な難燃性が付与されていることが分かる。また、実施例1～7について成形性は全てにおいて良好であった。一方、硝酸化合物と水酸基保有化合物との分解温度の差の絶対値が大きい実施例8～10については、実施例1～7ほどの難燃性は得られなかった。

【0044】

また、表3（全て値は温度(°C)）に示した熱分析の結果から、硝酸化合物には乾燥処理（アルコール乾燥）を施すのが良いことが分かる。すなわち、乾燥処理を施していない金属硝酸塩は、約70℃以下で分解を開始してしまい、水酸基保有化合物の分解温度において分解する金属硝酸塩の割合が少なくなってしまう場合があり、結果的に十分な難燃性が付与できない場合がある。従って、金属硝酸塩の分解温度は、水酸基保有化合物の分解温度に近ければ近いほどよい。そうしたときに、分解によって生じた窒素酸化物と水との反応によって、効率よく硝

酸が生成されるのである。結果として、生成された硝酸により、高分子の熱分解反応も速やかに進行する。また、金属硝酸塩があまり低い温度域で分解してしまうと、窒素酸化物の生成により高分子材料が本来有する成形性が低下したり、諸物性が悪化してしまう恐れもあるので注意が必要である。

【 0 0 4 5 】

なお、熱分析はリガク社製の示差熱重量分析（T G - D T A）装置を用いて行った。そして、これら各金属硝酸塩 1 0 重量部と水酸化アルミニウム 5 0 重量部とをポリプロピレンに混合して成形し、成形体について U L 9 4 燃焼性試験を行ったところ、本発明に属する分解点が 5 0 ～ 3 5 0 ℃ の硝酸化合物を用いた成形体について高い難燃性が確認された。

【 0 0 4 6 】

次に、上記表 1 に示した実施例 1 の成形体と、該実施例 1 と同様の成分を含み、硝酸化合物に対し上述したゾルゲル法により表面に S i O ₂ コートを施した表 4 に示す実施例 1 1 の成形体と、ポリプロピレンの成形体（比較例 1）とについて、引張試験、伸び試験、アイゾット衝撃試験及び酸素指数法による燃焼試験を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 0 4 7 】

【表 4】

	Zn(NO ₃) ₂ /Al(OH) ₃ /PP [重量部]	表面処理	引張り 強度	伸び率	アイゾット	OI
実施例1	7.5/50/100	なし	23.6	8	4.1	30.7
実施例11	7.5/50/100	SiO ₂ コートZn(NO ₃) ₂	21.4	13	5.2	29.8
比較例1	0/0/100	なし	27.7	>200	5.8	17.5

【 0 0 4 8 】

引張り強度（単位：P a）、伸び率（単位：%）、アイゾット衝撃値（単位：J / m²）等の力学特性について、実施例 1 及び 1 1 とともに、比較例 1 と比較して伸び率は低下しているものの、引張り及び衝撃強度については大きな低下は見られなかった。特に硝酸化合物に対しゾルゲル法による S i O ₂ 成分のコーティングを施した実施例 1 1 については、コーティング未処理の実施例 1 に比較して

、伸び率、アイゾット衝撃値において良好な結果が得られた。なお、酸素指数値（ OI ）から実施例 1 及び 11 のいずれも良好な難燃性が付与されていることが分かる。

【0049】

以上の結果から、本発明の含窒素化合物及び水系化合物から少なくとも構成される燃焼阻害性酸化分解促進剤を含む難燃性付与用材料を、樹脂等の高分子材料（難燃性付与対象材料）に複合化した高分子複合材料は、高い難燃性を示すとともに、複合化前の樹脂特性（対象材料本来の特性）がほぼ変化しない難燃性高分子材料となることが分かる。

【0050】

本発明の難燃性付与用材料の難燃性発現の機構を解明するために以下の測定を行った。まず、昇温時に発生するガスについて TDS（thermal desorption spectroscopy）測定を行った。測定は電子科学株式会社製の昇温脱離分析装置を用い、真空中、各サンプルを赤外線にて $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し（以降の TDS 分析についても同様）、発生するガスについて質量分析（以下、MS（mass spectroscopy）と略す）を行った。用いたサンプルは、上記実施例で用いたポリエチレン単品（PE）、該ポリエチレンと水酸化アルミニウム（水アル）との組成物（PE+水アル）、該組成物（PE+水アル）に表 1 に示した硝酸化合物を混合した組成物（PE+水アル+硝化）の 3 種類である。結果のグラフを図 7 に示す。各グラフにおいて横軸は温度を、縦軸は圧力を示している。図 7（a）において $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ 付近で見られる大きな圧力変化は、ポリエチレンの分解によるハイドロカーボンの発生に基づくもので、これは（PE+水アル）、（PE+水アル+硝化）の系にも見られる。一方、（PE+水アル）の 2 成分系及び（PE+水アル+硝化）の 3 成分系においては、（PE）には見られない 350°C 付近の圧力変化がみられ、これらの結果から、（PE+水アル）と（PE+水アル+硝化）との系ではほぼ同じ温度でガス（例えば、水アルの分解に伴う H_2O ガス）が発生していると言える。

【0051】

次に、（PE+水アル+硝化）の 3 成分系について、所定温度における MS ス

ペクトルを解析した。結果を図8に示す。該グラフにおいては、横軸は分子量 (m/z) を、縦軸はスペクトル強度 (Intensity) を示している。図8 (a) は (PE) 1成分系の565℃におけるMSスペクトルを、図8 (b) は (PE+水アル+硝化) 3成分系の365℃ (低温側) におけるMSスペクトルを、図8 (c) は (PE+水アル+硝化) 3成分系の570℃ (高温側) におけるMSスペクトルを示している。これらの結果から、(PE+水アル+硝化) の3成分系においては、低温側 (約300~400℃付近) で H_2O が発生し、高温側 (約550~600℃) でポリエチレンの分解に伴う hidrocarbon が発生していることが分かる。なお、図9 (a) ~ (c) は、図8 (a) ~ (c) の3次元MSスペクトルであって、新たな次元 (Z軸) として温度を示している。

【0052】

ここで、特に $m/z = 30$ (NO)、 $m/z = 46$ (NO₂) の発生条件解析のために、ポリエチレン (PE)、ポリエチレンと水酸化アルミニウム (水アル) との組成物 (PE+水アル)、ポリエチレンと水酸化アルミニウムと硝酸化合物の組成物 (PE+水アル+硝化) のそれぞれについて、 $m/z = 30$ (NO)、 $m/z = 46$ (NO₂) の発生量を各温度毎に分析した。図10にそのグラフを示す。図10 (a) から、(PE+水アル+硝化) の系のみ300℃と400℃付近で $m/z = 30$ (NO) が発生していることが分かる。また、図10 (b) から、(PE+水アル+硝化) の系のみ250℃~300℃付近で $m/z = 46$ (NO₂) が発生していることが分かる。すなわち、水酸化アルミニウム及び硝酸化合物を含む系では、特にこれら2成分を含む樹脂 (PE) においては、樹脂分解 (500℃~700℃) の前に、 $m/z = 30$ (NO)、 $m/z = 46$ (NO₂) が発生することが分かる。

【0053】

同様に、 $m/z = 28$ (CO)、 $m/z = 44$ (CO₂) の発生条件解析のために、上記と同様 (PE)、(PE+水アル)、(PE+水アル+硝化) のそれぞれの系について、 $m/z = 28$ (CO)、 $m/z = 44$ (CO₂) の発生量を各温度毎に分析した。図11にそのグラフを示す。図11 (a) 及び (b) から、(PE+水アル+硝化) の系のみ300℃付近で $m/z = 28$ (CO)、 $m/z = 44$ (CO₂) が発生していることが分かる。

$z = 44$ (CO_2) が発生していることが分かる。すなわち、水酸化アルミニウム及び硝酸化合物を含む系では、特にこれら2成分を含む樹脂 (PE) においては、樹脂分解 ($500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$) の前に、 $m/z = 28$ (CO)、 $m/z = 44$ (CO_2) が発生することが分かる。

【0054】

さらに、ポリエチレンと水酸化アルミニウムと硝酸化合物からなる組成物 (PE + 水アル + 硝化) について、 $m/z = 18$ (H_2O)、 $m/z = 28$ (CO)、 $m/z = 30$ (NO)、 $m/z = 44$ (CO_2)、 $m/z = 46$ (NO_2) の発生条件解析のために、各ガス成分の発生量を各温度毎に分析した。図12にそのグラフを示す。横軸は温度で、縦軸はピーク強度である。図12 (a) 及び (b) から、 $300^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 付近で $m/z = 18$ (H_2O)、 $m/z = 28$ (CO)、 $m/z = 30$ (NO)、 $m/z = 44$ (CO_2)、 $m/z = 46$ (NO_2) が同時期に発生していることが分かる。すなわち、ポリエチレンと水酸化アルミニウムと硝酸化合物からなる組成物 (PE + 水アル + 硝化) を含む系では、樹脂分解 ($500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$) の前に、 $m/z = 18$ (H_2O)、 $m/z = 28$ (CO)、 $m/z = 30$ (NO)、 $m/z = 44$ (CO_2)、 $m/z = 46$ (NO_2) が同時期に発生することが分かる。ただし、 NO_2 は少量なのでスペクトルとしては確認し難くなっている。

【0055】

次に、上記 300°C 付近で発生する $m/z = 28$ のガス成分を同定するため、(PE + 水アル + 硝化) の系に関し、 $m/z = 26 \sim 28$ について同じく TDS 測定した。図13にそのグラフを示す。横軸は温度で、縦軸はスペクトル強度である。図13から、 300°C 付近で $m/z = 26, 27$ (C_2H_2 , C_2H_3 に相当) が発生していないことから、上記 300°C 付近で発生する $m/z = 28$ は少なくとも C_2H_4 ではなく、構成成分を考慮すると CO であると推定される。

【0056】

以上の結果から、ポリエチレンと水酸化アルミニウムと硝酸化合物からなる組成物 (PE + 水アル + 硝化) は、 $300^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 付近において CO 、 CO_2 が急激に発生していることが分かる。したがって、ポリエチレンの酸化分解が燃

焼（ $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ ）前に起こっていると思われる。また、 CO 、 CO_2 の発生と同時期に H_2O 、 NO 、 NO_2 が発生していることから、 H_2O 、 NO 、 NO_2 から生成する HNO_3 が瞬時にポリエチレンを分解していると思われる。

【0057】

すなわち、図6に示すように、本発明の難燃性付与用材料に含まれる燃焼阻害性酸化分解促進剤のうち、硝酸系化合物に熱が加わると NO_x （1）が発生する。一方、燃焼阻害性酸化分解促進剤のうち、水系化合物に熱が加わると H_2O （2）が生成する。これら加熱により生成した（1）と（2）が反応して HNO_3 が生成し、この HNO_3 は、樹脂（ C_nH_m ）の酸化剤として働いて樹脂を酸化分解する。このような酸化分解は火炎を伴わないものであって、樹脂の燃焼温度よりも低い温度で反応が進行する。したがって、これら燃焼阻害性酸化分解促進剤を含む本発明の難燃性付与用材料は難燃性を示すものとなる。ここで、 HNO_3 が生成する温度は硝酸化合物と水系化合物の分解温度に左右されるため、すなわち、樹脂を分解させる温度を硝酸化合物と水系化合物との組み合わせ選択により概ね決定することが可能となり、これを樹脂の燃焼温度よりも低い温度とした場合には樹脂に対して難燃性を付与することが可能となるのである。言い換えると、対象とする樹脂の燃焼温度よりも低温の分解温度を有する硝酸化合物と水系化合物との組み合わせを選択して樹脂に混ぜた場合、樹脂が火炎を伴って燃焼する前に（樹脂の燃焼よりも低温で）、火炎を伴わない酸化分解により分解するため難燃性を付与することが可能となるのである。

【0058】

次に、分解生成物を特定するためにTG-MS測定を行った。測定は、上記のポリエチレンと水酸化アルミニウムと硝酸化合物からなる組成物（PE+水アル+硝化）を、TG-DTA熱分析装置で熱分解させた際に発生するガスを瞬時にGC（gas chromatography）/MS測定することで行った。

【0059】

まず、 300°C での分解生成物を特定するためにHe中でTG-MS測定を行った。結果を図14（a）～（c）に示す。図14（a）～（c）においては、実際に測定して得られた実測スペクトルが上段に示される。下段に示されるスペ

クトルは、コンピュータにインプットされている参照用スペクトルであり、これと実測スペクトルとを比較して分解生成物の同定を行なっている。図 1 4 (a) ~ (c) に示されるように、上記 3 成分からなる組成物 (P E + 水アル + 硝化) を 3 0 0 °C に加熱したときに生成する分解物には、アセトニトリル (図 1 4 (a))、プロパンニトリル (図 1 4 (b))、ブタンニトリル (図 1 4 (c)) が含まれ、すなわち少なくともニトリル化合物が含まれていることが分かる。さらに、 O_2 を 2 0 % 含む雰囲気 (擬似空気) での 3 0 0 °C における分解生成物を特定するために、同様に T G - M S 測定を行ったところ、図 1 5 に示すように、該分解生成物には 1 - ニトロブタンが含まれ、すなわち少なくともニトロ化合物が含まれていることが分かる。なお、図 1 4 と同様、図 1 5 においても上段が実測スペクトル、下段が参照用スペクトルとなっている。また、図 1 4 及び図 1 5 において、横軸は m/z 、縦軸はスペクトル強度を示している。

【 0 0 6 0 】

一方、4 8 0 °C における分解生成物を同様に T G - M S 測定を行ったところ、図 1 6 に示すように、主として hidrocarbon が含まれており、ポリエチレンの 4 8 0 °C 付近における分解ピークと同様のものであることが確認された。以上の結果から、3 0 0 °C 付近ではポリエチレンからニトリル化合物、ニトロ化合物が分解生成していることが分かり、4 8 0 °C 付近における燃焼分解とは全くことなる分解反応が生じていることが分かる。

【 0 0 6 1 】

さらに、昇温に伴う重量変化を H e 雰囲気、 O_2 雰囲気のそれぞれで測定した。結果を図 1 7 に示す。横軸は温度、縦軸は重量変化を示しており、 O_2 存在により 2 5 0 °C 付近からの酸化分解 (これを燃焼阻害性酸化分解とも言う) に伴う重量減が促進されていることが分かる。

【 0 0 6 2 】

以上の T D S 測定及び T G - M S 測定から、本発明の難燃性付与用材料の難燃性発現機構は以下のように説明できる。すなわち、図 1 8 に示すように、水酸化アルミニウムと硝酸化合物とが加熱 (3 0 0 °C 付近) により分解し、 H_2O 、 NO 、 NO_2 となり、さらにこれらが反応して HNO_3 が生成する。生成した HNO_3

O_3 はポリエチレン等の樹脂を酸化分解（燃焼阻害性酸化分解）させ、難燃性付与効果を発現しているが、この分解反応時に NO_2 が脱離し、 CO 、 CO_2 が生成する。脱離した NO_2 は水酸化アルミニウムから生成される H_2O と再び反応して HNO_3 を生成するものとされ、すなわち触媒サイクルをとっている。これにより、本発明の難燃性付与用複合材料は、水酸化アルミニウムに対して硝酸化合物を相対的に少量添加することで十分な難燃性を発現することとなる。具体的には、水酸化アルミニウム 100 重量部に対して、硝酸化合物を 1～50 重量部程度、好ましくは 3～20 重量部程度添加することで高い難燃性を発現することが可能である。なお、 CO 、 CO_2 まで分解せず短鎖の hidrocarbon として残った分解残渣分は、再び発生する HNO_3 により CO 、 CO_2 まで繰り返し分解反応が行われるものとされている。また、 CO 、 CO_2 の発生により可燃性ガス（ O_2 ）の供給が少なくなり、燃焼阻害性雰囲気となることで高い難燃性付与効果が発現されている。

【0063】

なお、本明細書において「主成分」あるいは「主体とする」とは、特に断りがないかぎり、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の難燃性付与用材料を複合した難燃性高分子材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図。

【図2】

射出成形機の一例を示す断面模式図。

【図3】

射出成形により成形体を製造する一例を示す工程説明図。

【図4】

マスターバッチのいくつかの使用形態を示す説明図。

【図5】

高分子材料基質の表面に難燃性付与用材料を定着する方法をいくつか例示して示す工程説明図。

【図 6】

本発明の難燃性付与用材料の難燃性発現機構について示す説明図。

【図 7】

T D S 測定の結果を示す図。

【図 8】

分解時の M S スペクトル。

【図 9】

図 8 を 3 次元化したスペクトル。

【図 1 0】

$m/z = 30, 46$ の発生状況を温度毎に測定した結果を示す図。

【図 1 1】

$m/z = 28, 44$ の発生状況を温度毎に測定した結果を示す図。

【図 1 2】

$m/z = 18, 28, 30, 44, 46$ の発生状況を温度毎に測定した結果を示す図。

【図 1 3】

$m/z = 26, 27, 28$ の発生状況を温度毎に測定した結果を示す図。

【図 1 4】

He 雰囲気中、 300°C における T G - M S 測定の結果を示す図。

【図 1 5】

O₂ 雰囲気中、 300°C における T G - M S 測定の結果を示す図。

【図 1 6】

480°C における G C - M S 測定の結果を示す図。

【図 1 7】

ポリエチレン、水酸化アルミニウム、硝酸化合物を含む組成物についての昇温過程における重量変化を示す図。

【図 1 8】

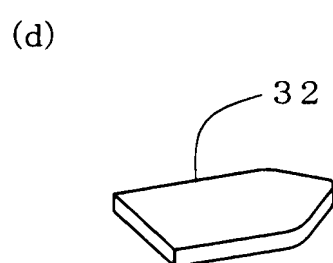
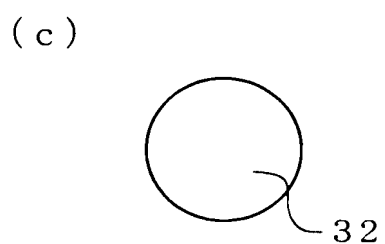
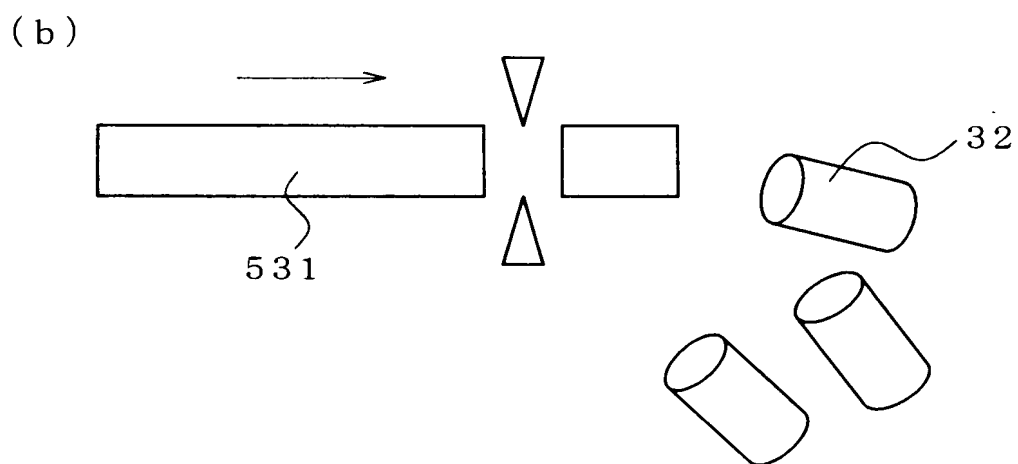
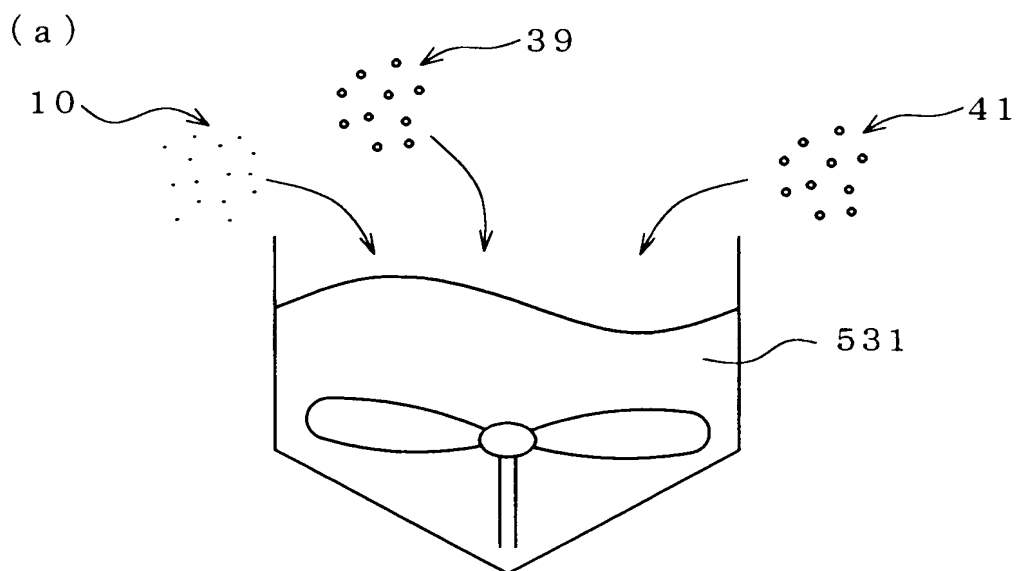
本実施例の難燃性付与用複合材料の難燃性発現機構について示す説明図。

【符号の説明】

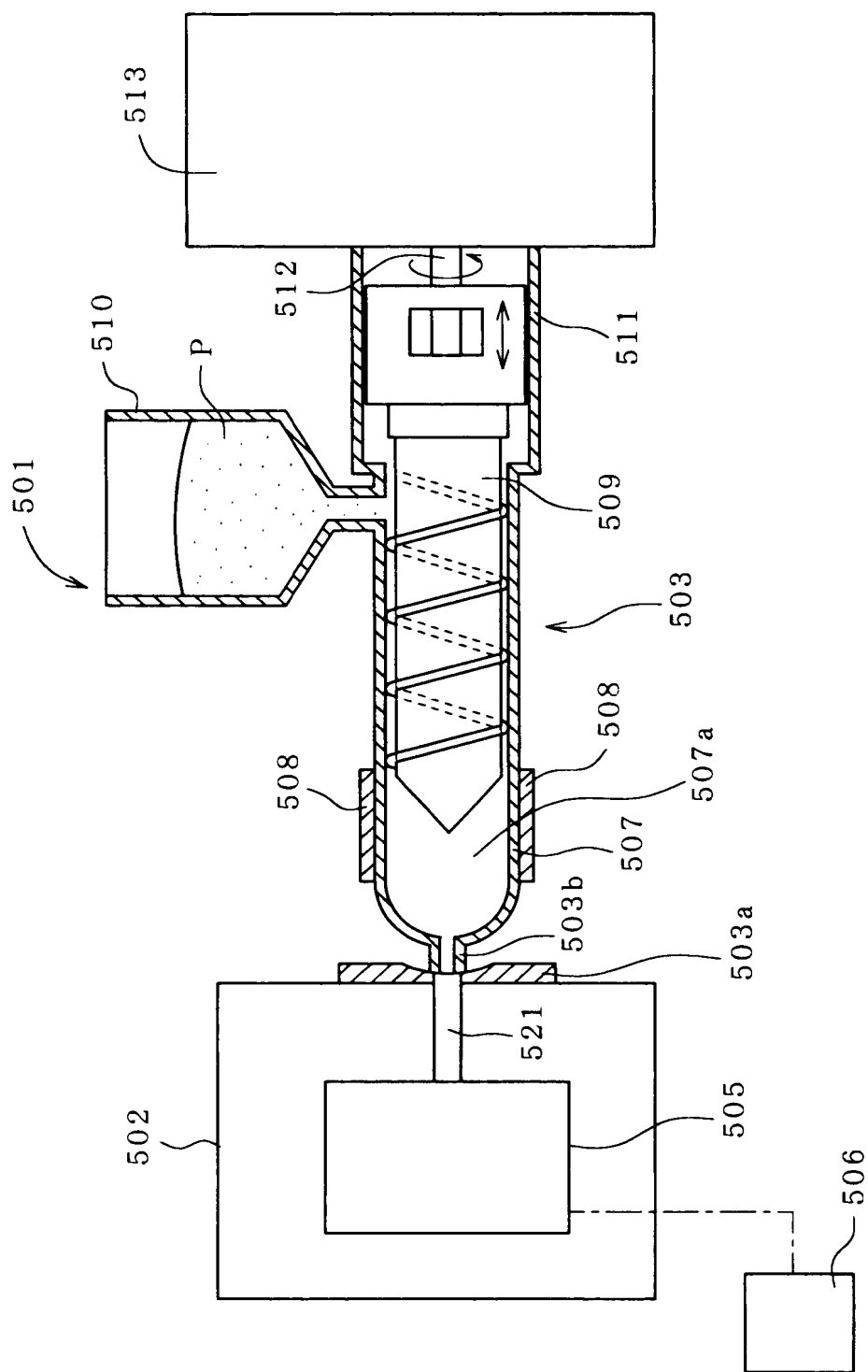
- 1 0 硝酸化合物粒子
- 3 2 マスターバッチ粒子
- 3 9 水酸化アルミニウム粒子
- 5 0 難燃性付与対象材料

【書類名】 図面

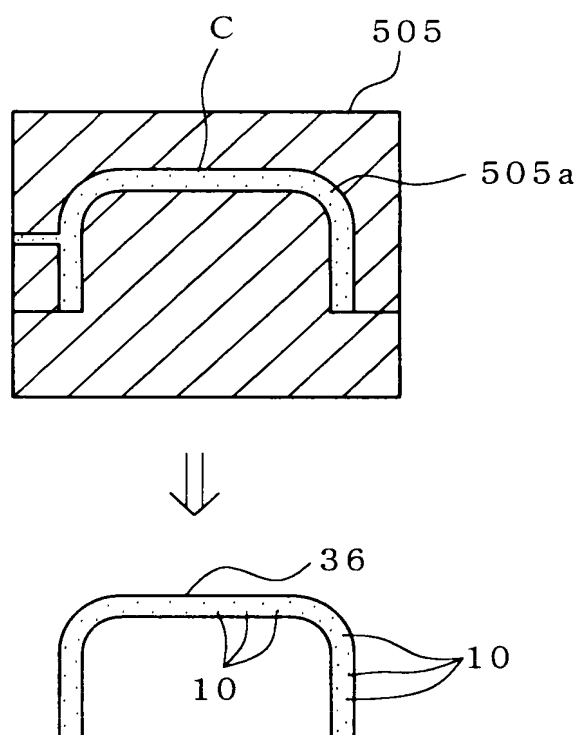
【図 1】



【図 2】

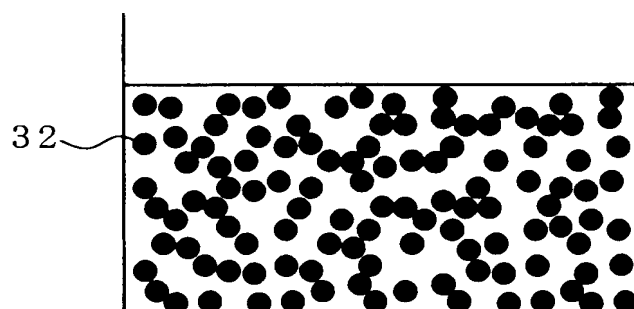


【図 3】

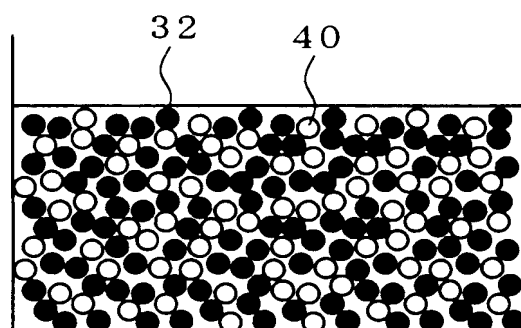


【図 4】

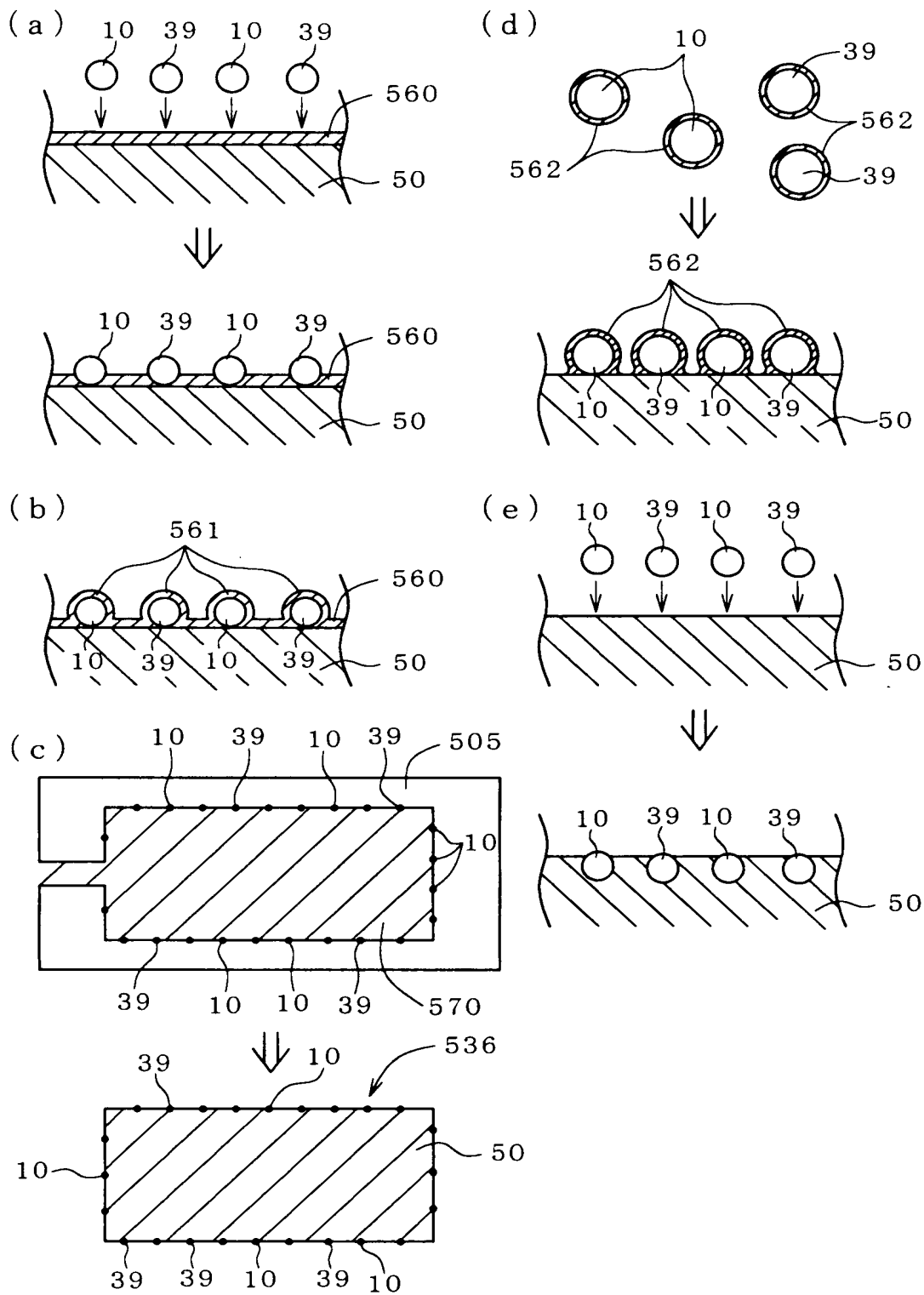
(a)



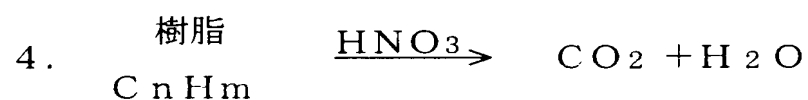
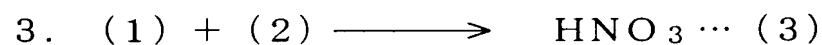
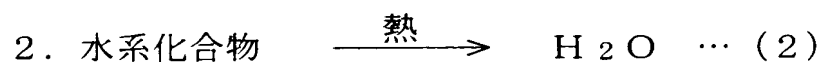
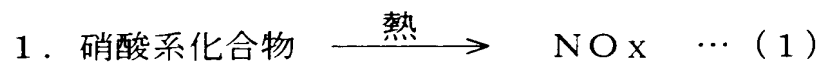
(b)



【図 5】

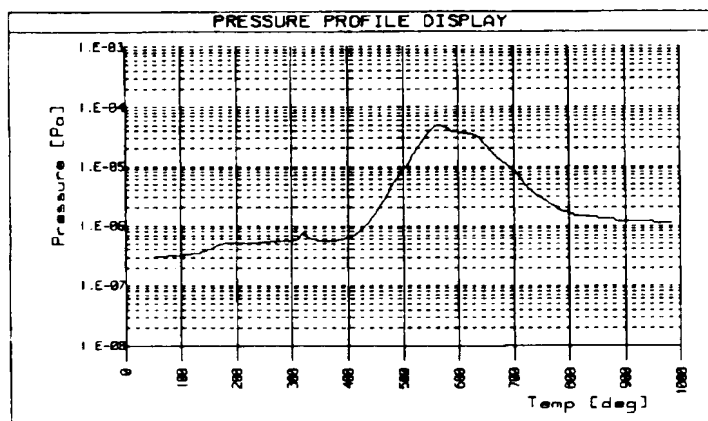


【図 6】

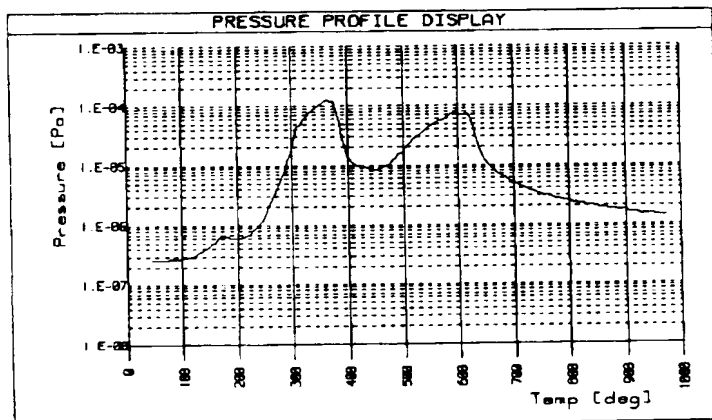


【図 7】

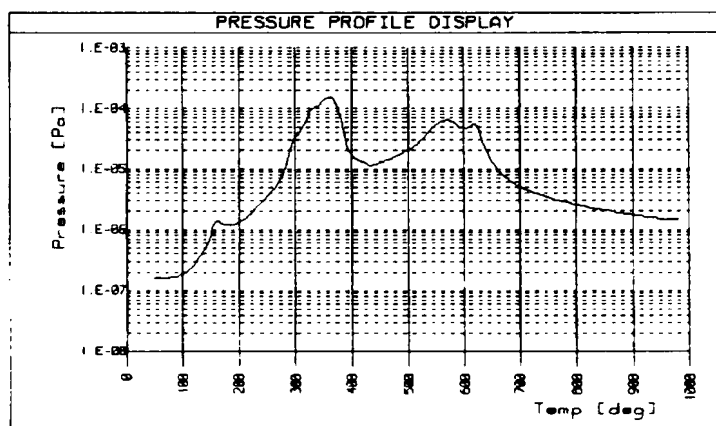
(a) PE



(b) PE + 水アル

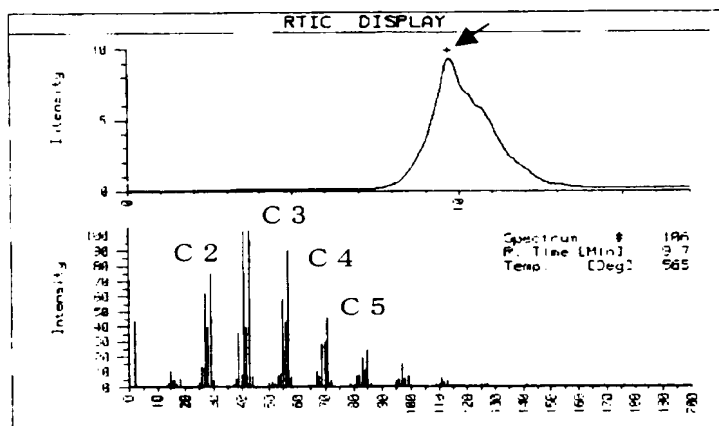


(c) PE + 水アル + 硝化

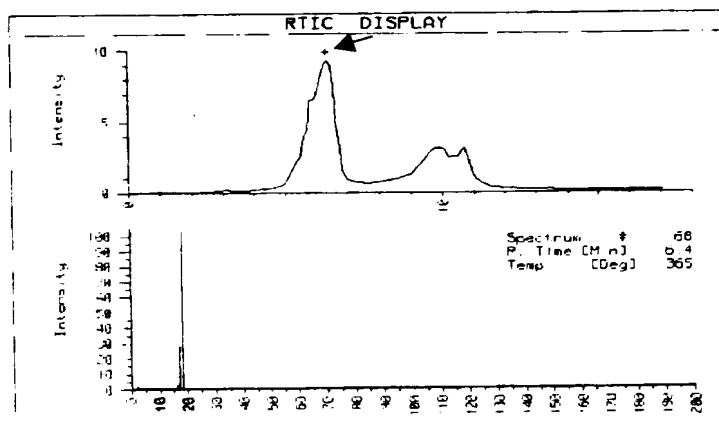


【図8】

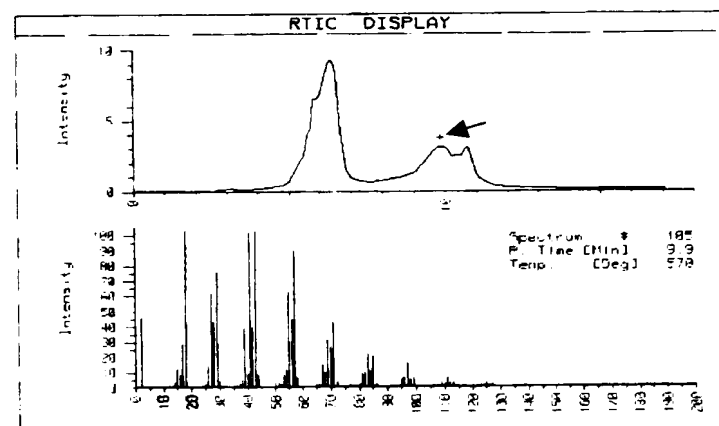
(a) PE



(b) PE + 水アル + 硝化

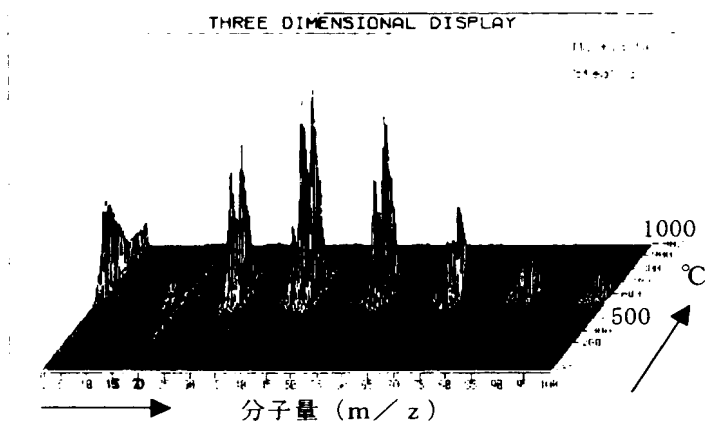


(c) PE + 水アル + 硝化

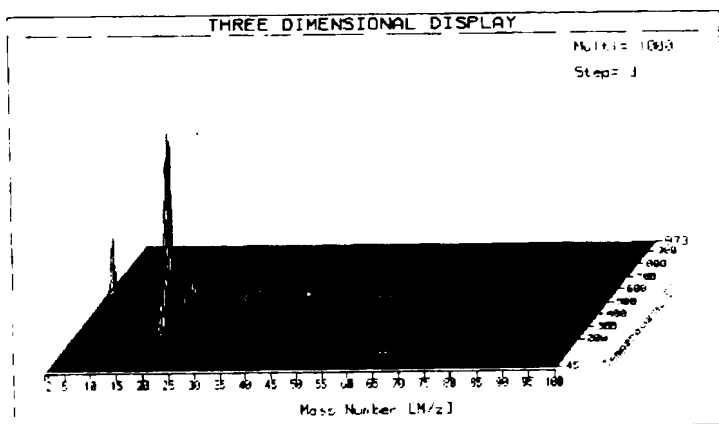


【図9】

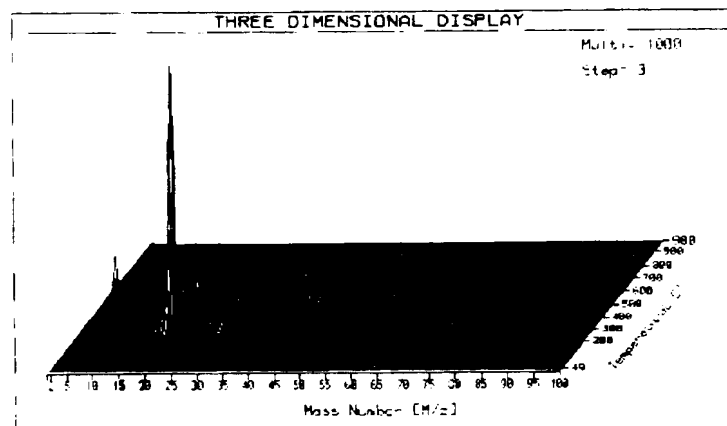
(a) PE



(b) PE + 水アル

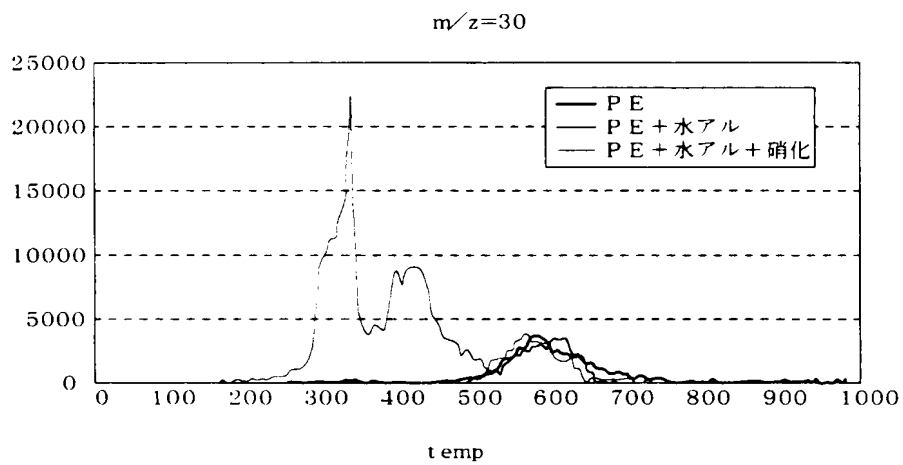


(c) PE + 水アル + 硝化

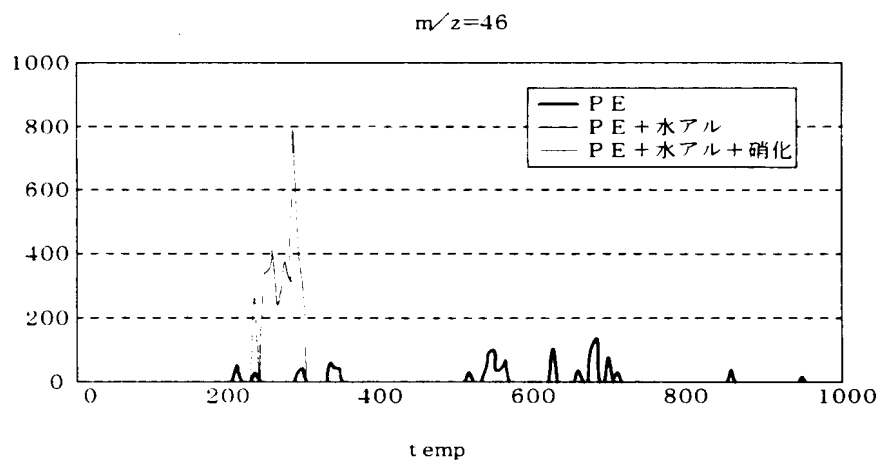


【図 10】

(a)

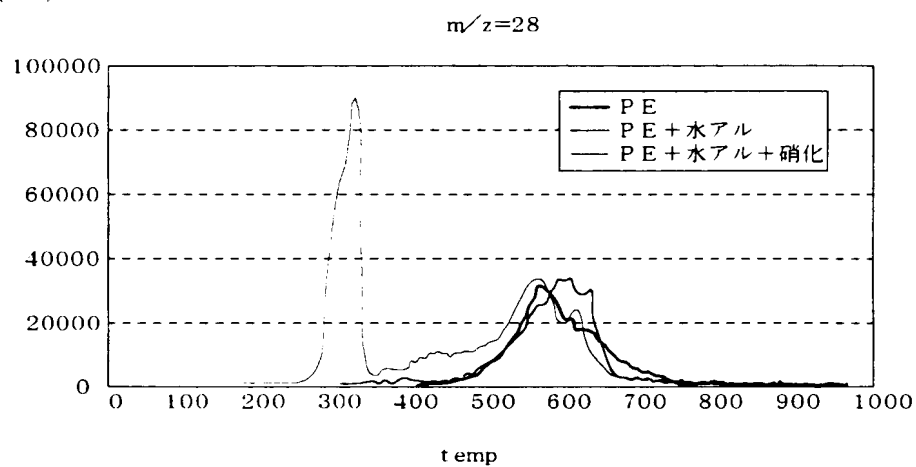


(b)

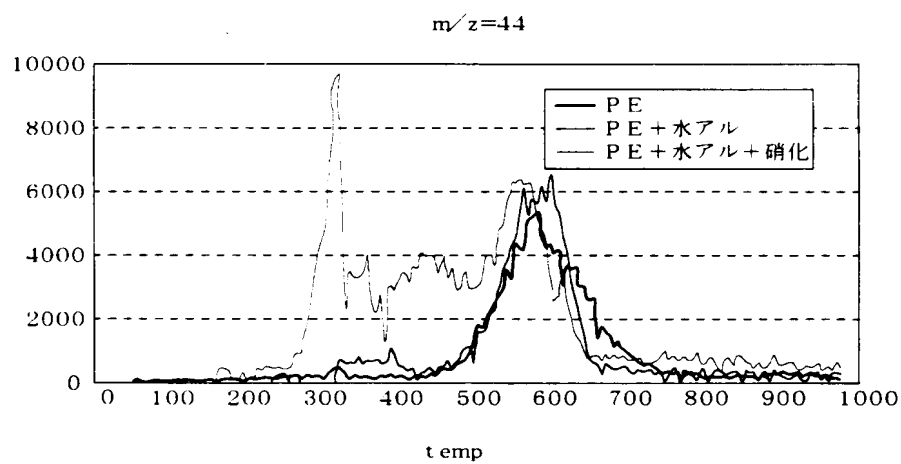


【図 11】

(a)

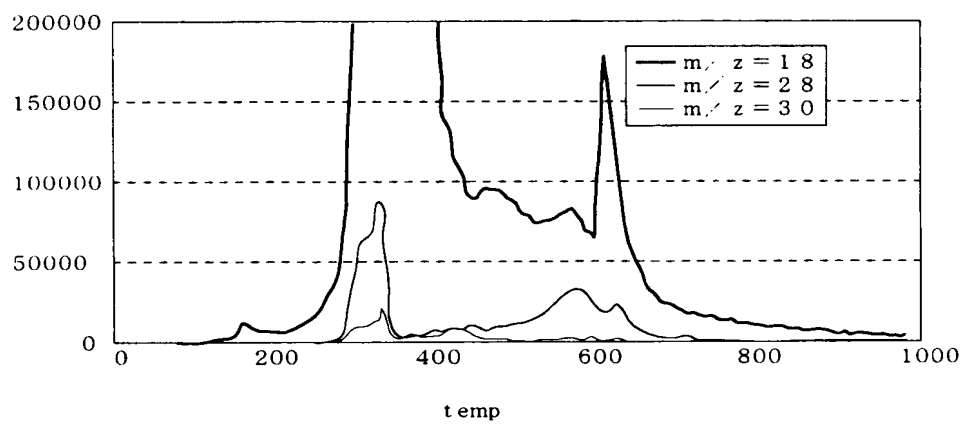


(b)

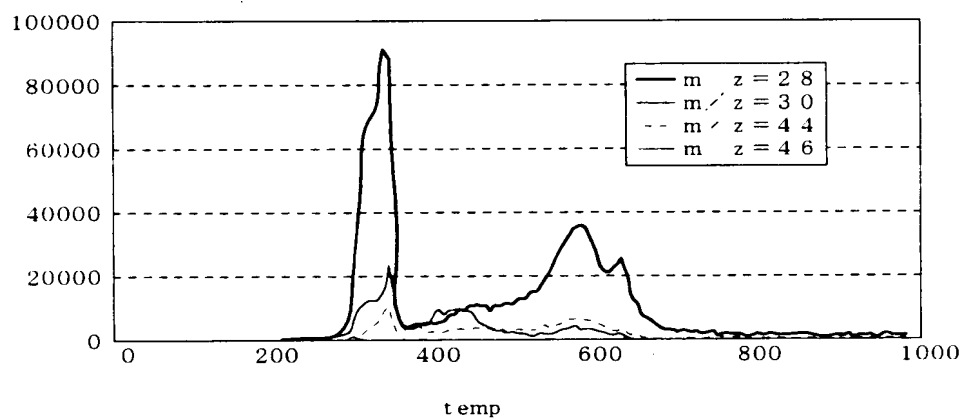


【図 1 2】

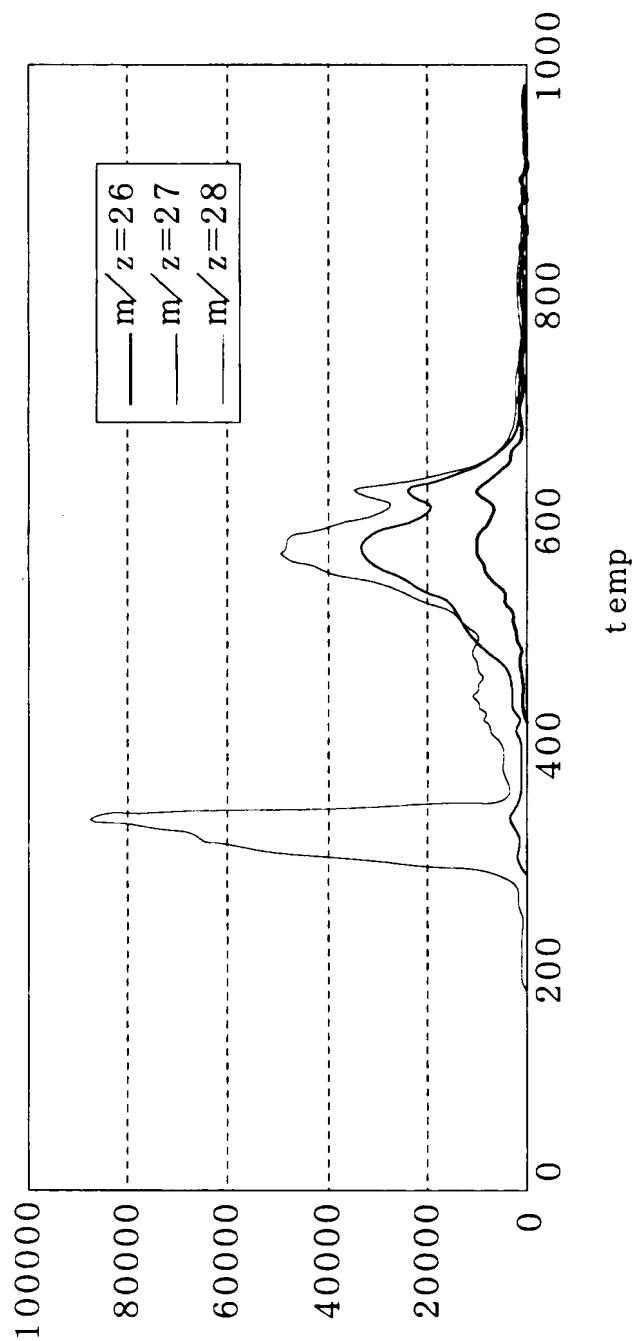
(a)



(b)

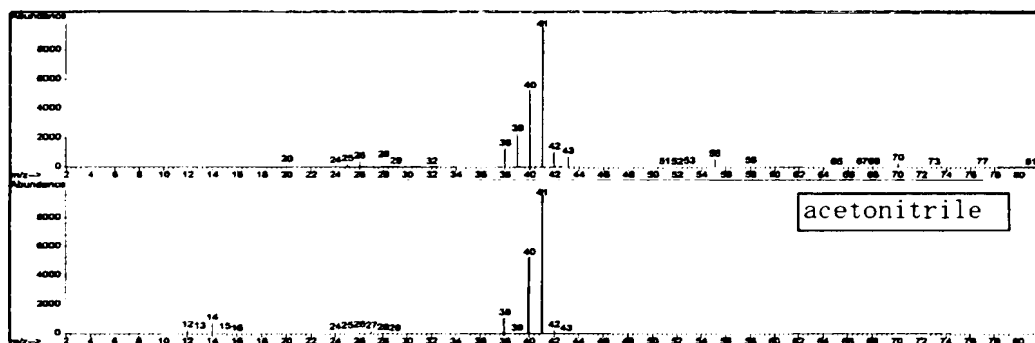


【図 1 3】

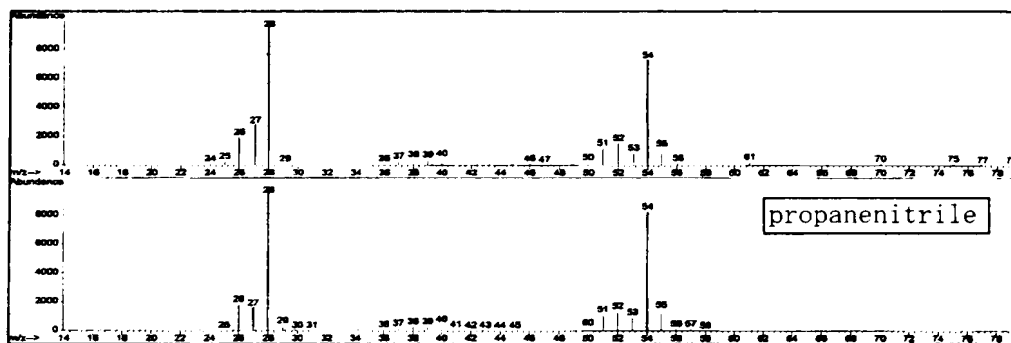


【図 14】

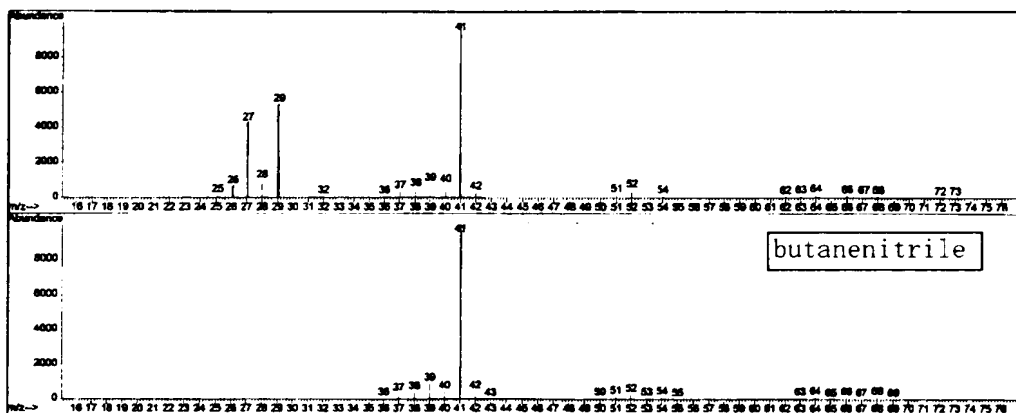
(a)



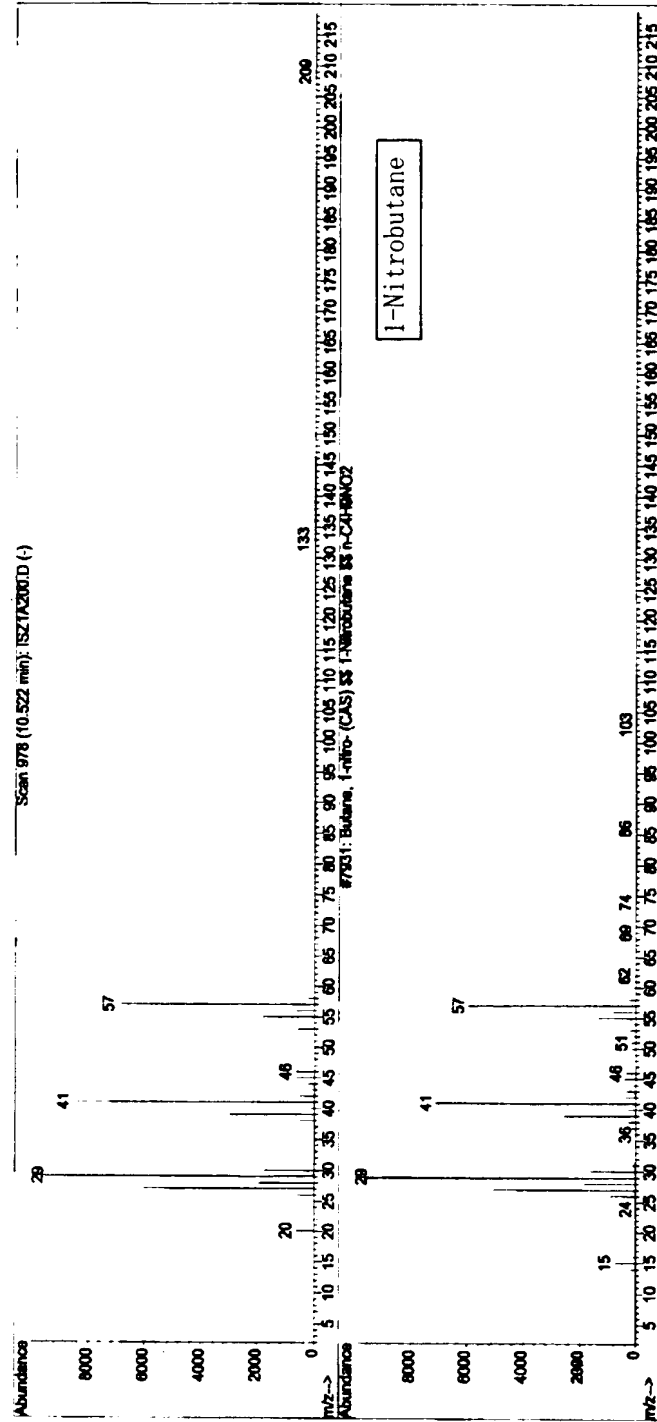
(b)



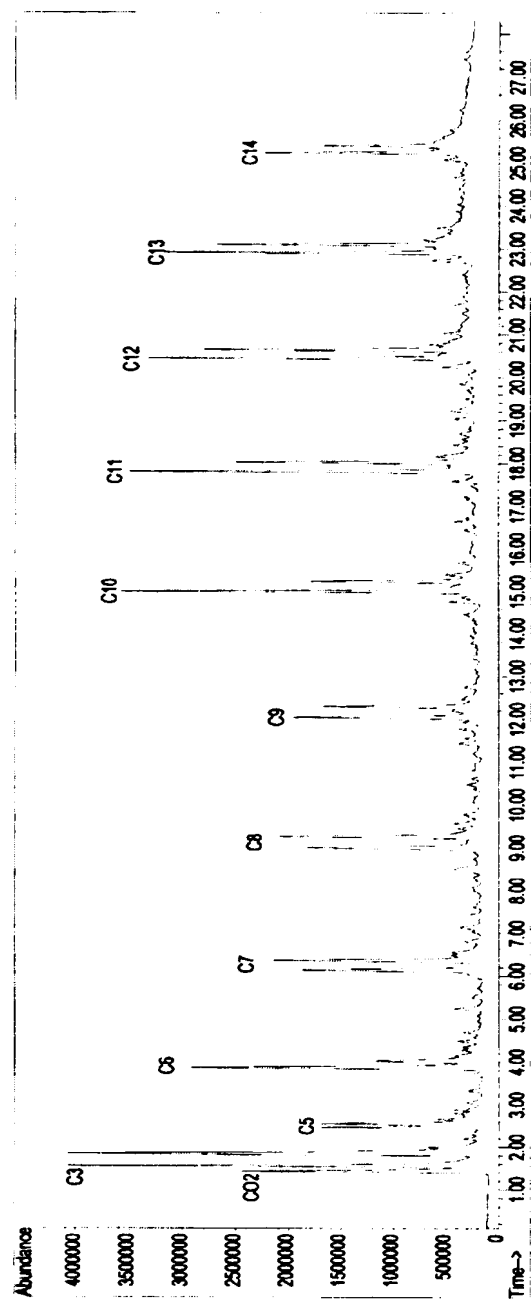
(c)



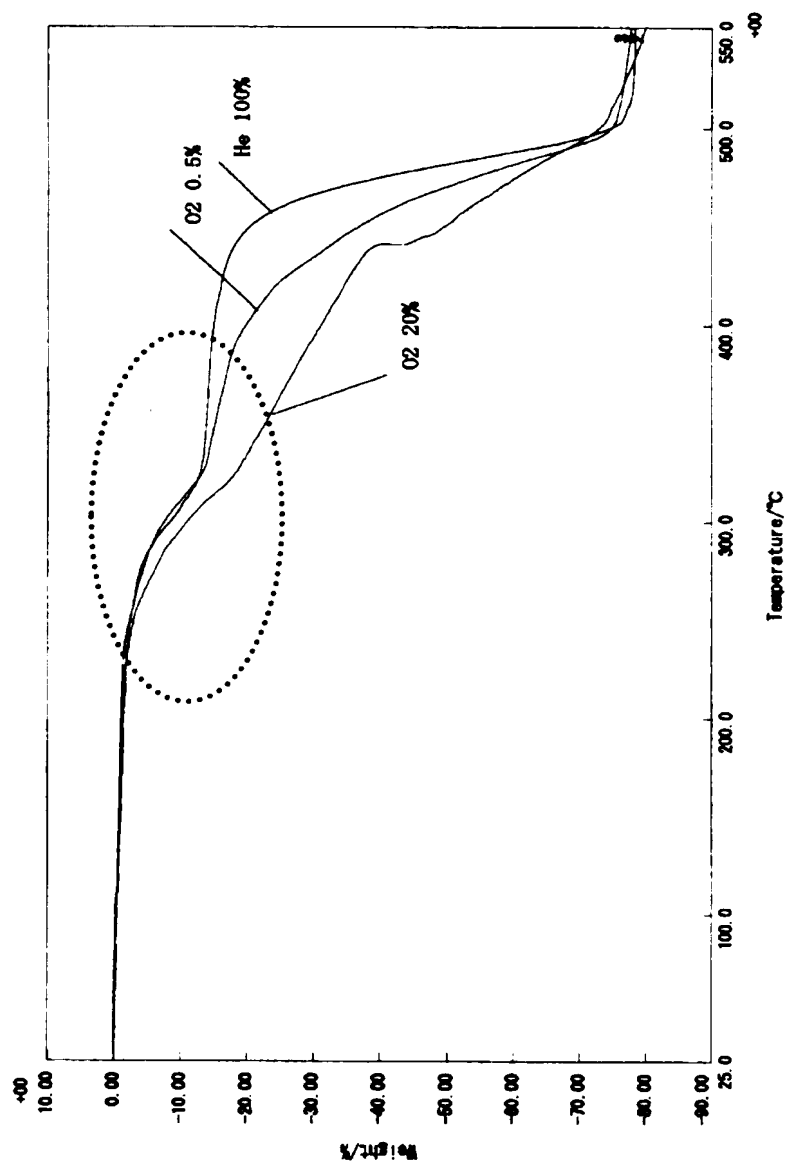
【図 15】



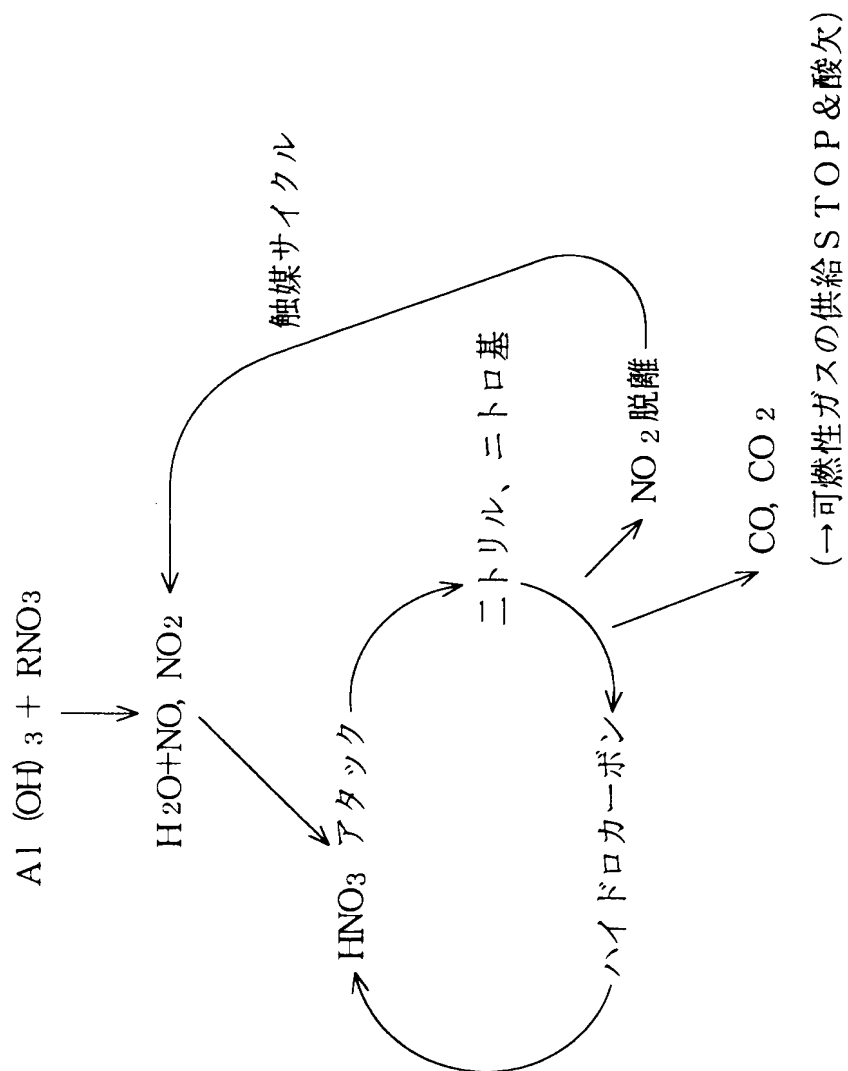
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、樹脂等に添加した場合に樹脂の諸物性の低下を伴わない難燃性付与用材料と、それを含む難燃性高分子材料とを安価に提供する。

【解決手段】 難燃性付与用材料として、硝酸化合物粉末（含窒素化合物）10と、水酸化アルミニウム粉末（水系化合物）39とを、基質となるべき高分子材料41中に配合・混練し、コンパウンド531を得る。これを所定の成形法により成形した高分子材料は高い難燃性を示すものとなり、難燃性付与用材料を複合する前の高分子特性と大きく変化していない難燃性高分子材料となる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000198477]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号

氏 名 石塚硝子株式会社